

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 56.

1. *Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke;*
von F. Kohlrausch.

Es handelt sich hier nur um einige praktisch brauchbare Zuthaten zur Brücke, worunter zwei Abänderungen der oft gebrauchten Gestalt, welche ich früher unter dem Namen Walzenbrücke vorgeschlagen habe.

1. Zusatzwiderstände.

Der einfache Brückendraht leidet an den drei Mängeln, erstens, dass überhaupt nur eine mässige Genauigkeit zu erzielen ist, zweitens, dass die Vergleichung sehr ungleicher Widerstände nicht einmal diese Genauigkeit bietet, endlich, dass die Correctionstabelle des Drahtes, besonders an den Enden, oft controlirt werden muss.

Man erhöht die Genauigkeit in bekannter Weise durch Anschaltung von Widerstandsrollen. Ich finde nicht angegeben, dass man dies für viele Zwecke genügend und für die Rechnung am einfachsten in folgender Weise mit den geringsten Mitteln macht, welche zugleich noch die Möglichkeit geben, die Correctionstabelle in jedem Augenblick ohne Rechnung zu controliren und eventuell zu verbessern.

Dieses einfachste Mittel besteht in zwei Zusatzwiderständen, welche jeder 4,5 mal so gross sind als der Widerstand des Brückendrahtes selbst, und welche man einseitig oder beiderseitig anschalten kann. Die Wahl dieser Grössen hat den Vortheil, dass man die so bequemen Obach'schen Reductionstabellen ohne Zwischenrechnung verwenden kann. Man nimmt zu den Zusatzrollen natürlich dasselbe Material wie für den Brückendraht.

a) *Vergleichung nahe gleicher Widerstände.* Man schaltet je ein Stück 4,5 an jedes Ende des Drahtes. Ist der letztere in 1000 Theile getheilt, so hat eine Einstellung n dieselbe Bedeutung wie ohne Zusätze $\frac{1}{10}(4500 + n)$. Man addirt also 4500 zur Ablesung und verschiebt das Komma um eine Stelle nach links.

Innerhalb der Grenzen, welche für diese Schaltung gegeben sind (die Ungleichheit der Widerstände darf 20 Proc. nicht übersteigen), leistet die Brücke alsdann eine Genauigkeit bis auf $\pm 1/25000$, wenn die Einstellung auf $\pm 0,1$ Scfh. sicher ist, was durch einen passenden Stromprüfer leicht zu erreichen ist.

Natürlich wird für diese Genauigkeit ein calibrirter Draht vorausgesetzt. Wenn die beiden zu vergleichenden Widerstände nahe gleich sind, so macht man sich von dem Drahtcaliber in bekannter Weise unabhängig, indem man die Widerstände vertauscht und aus den beiden erhaltenen Resultaten das Mittel nimmt. Dabei geht die Genauigkeit über die oben angegebene hinaus. Es wird selten vorkommen, dass dieselbe nicht genügt.

b) *Vergleichung sehr ungleicher Widerstände.* Den Uebelstand, dass das eine Stück des Brückendrahtes sehr kurz wird, vermeidet man, indem man die beiden Zusatzwiderstände $4,5 + 4,5$ vor das andere Ende des Drahtes schaltet. Zur Ablesung ist dann einfach 9000 zu addiren und das Komma um eine Stelle nach links zu verschieben; die Genauigkeit wird, wie unter a), verzehnfacht.

c) *Controle der Brückencorrection.* Die Gefahr der zeitlichen Aenderung eines (nicht neuen) Brückendrahtes liegt weniger in einer Aenderung des Drahtes an sich, die ja nur allmählich durch Abnutzung eintritt, als darin, dass an den Endverbindungen des Drahtes kleine Aenderungen vorkommen, welche plötzlich eintreten können. Die Zusatzwiderstände dienen hier zu einer bequemen Controle. Man braucht zu dem Zwecke nur zwei beliebige, recht ungleiche Widerstände (etwa 100:1 oder mehr), erstens mittels des blossen Drahtes und zweitens mittels des um den Betrag 9 einseitig verlängerten Drahtes zu vergleichen. Stimmen beide gefundene Verhältnisse (nachdem man die Correctionstabelle des Brücken-

drahtes bez. des durch die Zusatzwiderstände verlängerten Drahtes berücksichtigt hat) mit einander, so ist die Endcorrection noch richtig. Anderenfalls sieht man leicht, wie man die Tabelle abzuändern hat: zwischen den beiden Beträgen, um welche man die frühere Tabelle an den Enden fehlerhaft findet, interpolirt man linear auf die Punkte der Correctionstabelle und fügt den alten Correctionen die so erhaltenen Beträge hinzu.

d) *Kleiner Commutator*. Die Zusatzwiderstände in dieser Form bieten also eine wesentliche Erleichterung.

Um dieselben bequem wechseln zu können, genügt ein kleiner, an jeder Brücke leicht anzubringender Stöpselcommutator von sechs Klötzen. Zwischen Nr. 1 und 3, 2 und 4 sitzen die beiden Zusatzwiderstände; an (2 und 5) die Leitungen zum Brückendraht b , an den beiden anderen (1 und 6) diejenigen zu den zu vergleichenden Widerständen w und w' , an deren äusseren Enden der Stromprüfer P (Galvanometer oder Telefon) angeschlossen ist.

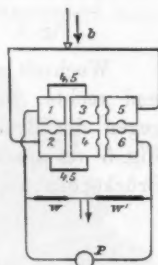


Fig. 1.

Stöpselung 1,2 und 5,6 ist die gewöhnliche directe Verbindung; 3,5 und 4,6 schaltet die Zusätze beiderseitig an; 3,4 und 5,6 endlich versetzt beide an das linke Ende des Brückendrahtes.

e) *Grosser Commutator*. Um alle möglichen Schaltungen machen zu können, genügt der obige Commutator nicht; aber ein solcher von acht Klötzen, wie Fig. 2 gezeichnet, welcher ein für allemal mit der Brücke verbunden ist. Die Zusatzwiderstände sitzen zwischen 3 und 3', 4 und 4'. Dieselben lassen sich beliebig links oder rechts an den Brückendraht b anschalten. Ebenso die zu vergleichenden Widerstände w und w' .

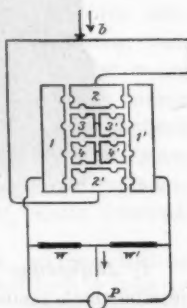


Fig. 2.

Die Stöpselungen sind:

Gewöhnliche
Verbindung

$\frac{1}{2} : \frac{1}{2}$

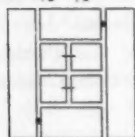


Fig. 3.

Zusatzwiderstände
beiderseitig

5 : 5

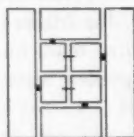


Fig. 4.

Zusatzwiderstände
einseitig

9 : 1

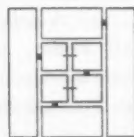


Fig. 5.

Wechselt man in einer Figur die Stöpselstellungen links und rechts, so hat man die zu vergleichenden Widerstände gegen die Brücke vertauscht. Wechsel oben und unten in Fig. 5 vertauscht die Zusatzwiderstände an den Enden des Brückendrahtes.

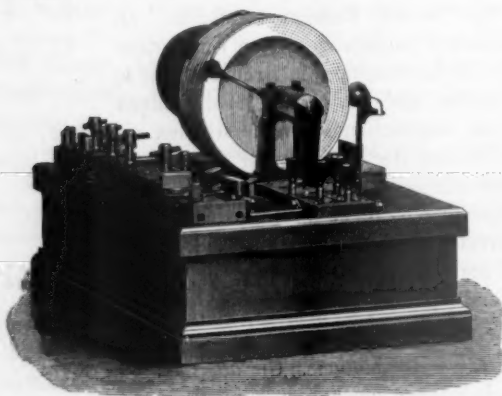


Fig. 6.

f) *Ausführung der Brücke.* Eine Ansicht der Brücke, wie dieselbe nach meinem Vorschlag von Hartmann und Braun mit einer Marmorwalze und den Zusatzwiderständen ausgeführt wird, findet sich in Fig. 6. Der Commutator e) ist in der vorderen Fortsetzung der Axenrichtung angebracht. Links sind die Stöpselklötze zum Einschalten des zu bestimmenden Widerstandes und mit den Rheostatenwiderständen 1, 10, 100, 1000, 10000 Ohm gezeichnet.

2. Walzenbrücke aus Holz. (Fig. 7.)

Um die bequeme Walzenform der Brücke zugänglicher zu machen, habe ich versucht, dieselbe mit Ausnahme der Stromleitung ganz aus Holz ausführen zu lassen, welches in Paraffin gekocht ist.¹⁾

Der Draht liegt wie sonst in einer 10 Windungen bildenden, ganz leicht eingedrehten Nut der Walze; ein Röllchen von 1 cm Durchmesser, ebenfalls mit einer flachen Nut, bildet den Schleifcontact. Die Trommeltheilung in 100 Theile lässt $\frac{1}{10000}$ der Drahtlänge an dem Index sicher ablesen.

Diese Enden der Drahtwindungen sind mittels starker Drähte mit den messingenen Axen verbunden²⁾, welche in die durchbohrte Walze beiderseitig eingeschraubt und mittels kleiner Flanschen durch Schraubchen fixirt sind.

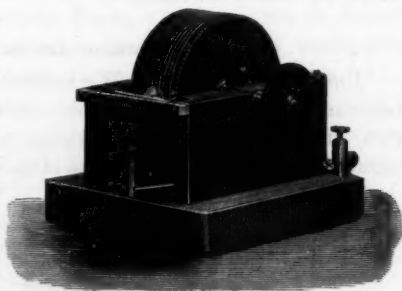


Fig. 7.

Diese Axen drehen sich in Y-Lagern der beiden seitlichen Tragbretter. Uebergeschraubte Messingstreifen, von denen der eine den Ableseindex trägt, halten mit ganz wenig Luft die Axen von oben. Die Zuleitungen werden durch Bürsten aus hartem Messingdraht vermittelt, welche zugleich gegen Staub schützen. Geeignet angebrachte Klemmen gestatten bequeme Verbindung mit den zu vergleichenden Widerständen.

Ein Rheostat von 1, 10, 100 etc. Ohm, sowie eventuell

1) Das Holz wird, in Paraffin untergetaucht, mit dem letzteren erheblich über den Siedepunkt des Wassers (etwa auf 140°) so lange erhitzt, bis das Entweichen von Gasblasen aufhört. Alsdann lässt man so langsam erkalten, dass der Luftdruck Zeit hat die Holzsporen mit Paraffin zu füllen. So behandeltes Holz isolirt auch statische Electricität.

2) Die durch die Zuleitungen bedingten Endcorrectionen des Brückendrahtes vermindert man, indem man die beiden äusseren Windungen entsprechend verkürzt. Bei dem gewöhnlich angewandten feinen Brückendraht mag durchschnittlich etwa ein Scalenthail Verkürzung geeignet sein.

die im Vorigen erwähnten Zusatzwiderstände können in einem Kasten, der das Fussbrett ersetzt, in bekannter Weise untergebracht werden.

Die Holztheile werden, da man des Paraffins wegen nicht leimen kann, am einfachsten durch gewöhnliche messingene Holzschrauben verbunden. Die Holzfaser lässt man wohl am besten überall senkrecht zur Drehungsaxe horizontal, in der Walze radial laufen.

Ein von Hartmann und Braun ausgeführtes Exemplar entspricht seinen Zwecken.

3. Condensator zur Brücke.

Um die, besonders bei Wechselströmen störenden electrostatischen Capacitäten, z. B. bei schlecht leitenden Electrolyten, zu compensiren, ist ein kleiner nebensuschaltender Condensator zweckmässig,¹⁾ dem man etwa die folgende Gestalt gibt.

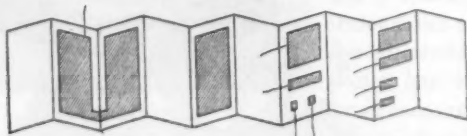


Fig. 8.

Ein 12 cm breiter und 1 m langer Streifen gleichmässigen Papiers von der Dicke gewöhnlichen Schreibpapiers wird durch heisses Paraffin (über 100°!) gezogen und dann zickzackförmig in fünf Dächer gefaltet. Die in der Zeichnung nicht sichtbare Oberfläche belegt man mit einem durchlaufenden Stanniolstreifen, der von den Papierrändern etwa 1 cm frei lässt. Auf die Innenseiten der Dächer kommen Stanniolbelegungen etwa von der Grösse $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 . . . 128 qcm²⁾,

1) F. K., Wied. Ann. 49. p. 249. 1893; Zeitschr. f. physikal. Chem. 15. p. 128. 1894.

2) $\frac{1}{2}$ qcm als Compensation zu grossen Widerständen ist als untere Grenze nicht zu klein. — Für andere Zwecke können auch noch grössere Stücke (256 . . . qcm) zugefügt werden. Wegen der Randcorrection und der Zuleitungen kann man die kleinen Blätter relativ etwas kleiner schneiden. — In Ermangelung guten Rollenpapiers können natürlich mehrere Stücke gewöhnlichen Schreibpapiers zusammengelegt werden.

so angeordnet wie die Figur 8 zeigt, an ihren Rändern gegen die gemeinsame Aussenbelegung etwas zurücktretend. Durch Berühren mit einem heissen Nagel klebt man die Blätter an einigen Punkten an das Paraffinpapier.

Als Zuleitungen dienen dünne Kupfer- oder Messingdrähte, deren, damit sie fest liegen, gewundene Enden unter die Blätter geschoben und zugleich mit dem heissen Nagel eingeklebt werden.

Jetzt faltet man das Ganze zusammen, legt es zwischen zwei Streifen dicken Glases und dann mit den letzteren, unter Einschiebung zweier Stücke Tuch, zwischen zwei in Paraffin gekochte, etwas überstehende Bretter, die mit messingenen Kopf-Holzschrauben mässig zusammengepresst werden.

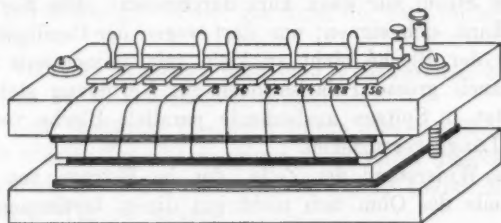


Fig. 9.

Die Drähte führen, etwa durch übergeklebtes Paraffinpapier geschützt, von der gemeinsamen Belegung zu einer Klemme, von den anderen zu einzelnen Messingklötzchen, welche mit einem allen gegenüberstehenden Messingstreifen durch Stöpsel verbunden werden können. Letzterer Streifen trägt eine zweite Klemme. Mit den beiden Klemmen verbindet man die Enden des Widerstandes, welchem man eine Capacität nebenschalten will, und probirt die für ein gutes Tonminimum erforderliche Grösse der letzteren aus. Ich habe so Widerstände bis 700 000 Ohm, von Amylalkohol z. B., noch mit einem guten Minimum messen können.

Hat man den Condensator calibriert, was bekanntlich mit der Brücke und dem Telephon geschehen kann, so lässt er sich auch zu Messungen verwenden.

Der Isolationswiderstand des Condensators überstieg $50 \cdot 10^6$ Ohm.

4. Compensator für Polarisation.

Um Reste von Polarisation nach dem Vorschlage von Nernst¹⁾ zu compensiren dadurch, dass man dem metallischen Vergleichswiderstande eine Polarisationszelle zuschaltet, eignen sich gut die von mir beschriebenen Tauchelectroden²⁾, welche man in maximal leitende Schwefelsäure oder dgl. so tief eintaucht, dass das Minimum gut wird. Man erzielt einen grösseren Spielraum für die Polarisation, wenn man die Electroden unten blank lässt und nach oben stetig stärker platinirt, was man leicht erreicht, indem man die Schutzröhre der umgekehrten Electroden während des Stromdurchganges allmählich mit Platinchloridlösung versieht. Für die schwachen Schichten Platinschwarz nächst den blanken Theilen lässt man den Strom nur ganz kurz durchgehen! Die Form l. c. Fig. 1 kann sich eignen; nur darf wegen der Capillarität der Abstand der Bleche nicht zu klein sein (mindestens 2 mm). Sollen auch grosse Polarisationen zur Verfügung stehen, so sind unten in Spitzen auslaufende parallele Bleche von etwa 40 mm Länge vorzuziehen.

Den Widerstand der Zelle, der im Betrage von einem Bruchtheile des Ohm sich nicht gut direct bestimmen lässt, wird man aus Beobachtungen in einer schlechter leitenden Flüssigkeit durch Umrechnen auf die Maximalschwefelsäure etc. für verschiedene Tauchhöhen ermitteln.

Wenn es auch im allgemeinen nicht gelingt, auf diesem Wege eine symmetrische Vertheilung der Klangfarbe zu erzielen, so bekommt man doch meist, und selbst bei Widerständen von wenigen Ohm zwischen Electroden gebräuchlicher Grösse ein, besonders für ein weniger geübtes Ohr werthvolles, überraschend scharfes Minimum, welches besonders bei Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur sich gut verwenden lässt. Bezüglich der Verwerthung eines solchen Minimums für absolute Bestimmungen jedoch wird es gut sein, die Zuverlässigkeit nicht zu überschätzen.

Charlottenburg, Juli 1895.

1) Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. 14. p. 654. 1894.

2) F. K., Wied. Ann. 51. p. 347. 1894.

2. *Dichte-Bestimmungen an äusserst verdünnten Lösungen; von Friedrich Kohlrausch.*

Bei Gelegenheit von Dichtebestimmungen, deren Fehlergrenze etwa $\pm 10^{-6}$ betrug, erwähnten Hallwachs und ich, dass es nicht unmöglich erscheine, die Genauigkeit noch weiter zu steigern.¹⁾ Eine so wichtige Grösse wie das specifische Gewicht einmal darauf zu untersuchen, wie genau dieselbe unter den günstigsten Umständen bestimmt werden kann, ist an sich gerechtfertigt. Dies geschieht in der vorliegenden Mittheilung.

Die Versuche ergeben, dass eine Fehlergrenze bis auf eine Einheit der 7. Decimale erreichbar ist.

Für sehr verdünnte Lösungen würde dies von Bedeutung sein. Der vollständigen Verwerthung des Erfolges scheinen sich freilich gerade in den interessanteren Fällen andere Hindernisse in den Weg zu stellen.

Selbstverständlich hat nun eine gesteigerte Genauigkeit der Wägungen nur so weit einen Werth, als die Kenntniss der Ausdehnung durch die Wärme gleichen Schritt hält. Hierin liegt für die ebengenannte Genauigkeit eine grosse Beschränkung. Ein Ueberschlag zeigt nämlich sofort, dass die Temperaturänderungen im allgemeinen auf weniger als $0,001^{\circ}$ bekannt sein müssten, was hier nicht leicht zu erreichen sein wird. Dies Hinderniss besteht für alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme verdünnter wässriger Lösungen. Und auch bei diesen ist man auf das Temperaturintervall beschränkt, in welchem der Auftrieb des Senkkörpers durch die Temperatur wenig beeinflusst wird, mit anderen Worten, wo die Ausdehnung des Senkkörpers derjenigen der Lösung nahe gleich ist.

1) Kohlrausch u. Hallwachs, Gött. Nachr. 1893 p. 350; Wied. Ann. 50. p. 118. 1893 und 53. p. 15. 1894. Bei den Citaten ist immer Bd. 53 gemeint.

Nimmt man einen gläsernen¹⁾ Senkkörper, so erstreckt sich das Intervall, innerhalb dessen eine Unsicherheit der Temperatur auf einige Tausendstel Grad zulässig ist, auf etwa 4 bis gegen 8°.

Die andauernde Kälte des vorigen Winters gestattete, in einem unteren Raum des Strassburger physikalischen Instituts geeignete Temperaturen hinreichend lange zu erhalten. Wie man im Folgenden sehen wird, konnte man dann die 7. Decimale der Dichte noch mit einiger Sicherheit bestimmen. Dies genügt, um z. B. noch in $\frac{1}{5000}$ Normallösungen das Molecularvolumen des gelösten Körpers in befriedigender Weise zu ermitteln.

1. Matter Platindraht als Aufhängefaden.

Die zuerst zu überwindende Schwierigkeit bestand auch hier wieder in der Auffindung eines geeigneten Aufhängefadens für den Glaskörper. Ein einzelner Cocon, den wir damals anwandten, war hier nicht brauchbar. Denn der Senkkörper hatte eine Masse von etwa 1 kg, und wenn sein Gewicht auch bis auf einen kleinen Betrag durch den Auftrieb compensirt war, so ist die Festigkeit des Cocons doch der Trägheit der Masse bei kleinen Stößen nicht gewachsen. Ein Bündel von mehreren Fäden andererseits zeigte, wie zu erwarten war, Ungleichheiten in der capillaren Ansaugung.

Ueber die Grösse der Fehler, welche aus dem ungleichmässigen Benetzungszustande eines blanken Drahtes entspringen, ist schon früher gesprochen worden (l. c. p. 15).

Es wurde nun erwogen, dass die geringe und deswegen veränderliche Benetzung eines gewöhnlichen Metalldrahtes wohl mit der grossen Dichtigkeit der Oberfläche zusammenhängen und an lockerer Fläche sich bessern werde. Man überzog demgemäss einen feinen Platindraht ($\frac{1}{25}$ cm Dicke) electrolytisch mit Platinschwarz. Die Unsicherheit der Benetzung wurde indessen hierdurch zunächst nicht verbessert; die Schwankungen des Auftriebes betrugen mehr als 1 mg, der Meniscus zeigte sich auch dem Auge von sehr veränderlicher

1) Für Silber, welches auch aus anderen Gründen einige Vorzüge bieten würde, wäre 6–10° die günstige Temperaturlage.

Gestalt und die Schwankungen waren, wie bei einem gewöhnlichen Drahte, stark gedämpft. Dieser Draht war schwarz glänzend.

Nun weiss man, dass platinirte Flächen beim Erhitzen, von Schwarz zu Grau übergehend, den Glanz verlieren. *Man glühte den platinirten Draht aus*, und das half.

Die Platinirung war bis zu völligem Schwarz fortgesetzt worden, das Ausglühen geschah ganz kurze Zeit in einer kleinen Bunsenflamme, weil der Draht sonst durchbrannte.

Wie vollkommen ein solcher Draht unseren Zwecken entsprechen kann, zeigen die folgenden Schwingungen einer leichten Bunge'schen Waage von 7 sec Schwingungsdauer und 4,5 Scth./mg Empfindlichkeit. Der Draht war mit einem Stückchen Platin von 0,1 g belastet.

Aus je drei Umkehrpunkten der ersten Zeilen sind die Ruhelagen in Zeile 3 berechnet.

7,5	8,3	8,7	9,0	9,3	9,6	9,8	10,0	Scth.
12,8	12,4	12,0	11,7	11,4	11,2	11,1	10,9	"
10,35	,45	,45	,45	,42	,42	,42	,42	Scth.

Frisch angestossen:

7,6	8,2	8,5	8,8	9,2
13,2	12,7	12,3	11,9	
10,45	,57	,52	,50	,47

Die Mittel sind 10,44 und 10,49, wovon die Einzelwerthe sich höchstens um 0,09 Scth. oder 0,02 mg unterscheiden.

Wer auf die Unregelmässigkeiten und die starke Dämpfung bei glatten Metalldrähten in Wasser geachtet hat, wird den grossen Vorzug des geglühten platinirten Drahtes anerkennen. Die Waage schwingt kaum anders, wenn sie nur Luftdämpfung hat.

Bei den späteren Beobachtungen mit dem grossen Glaskörper brauchte fast niemals eine Beobachtungsreihe verworfen zu werden, ausser wenn man nach dem Rühren oder nach Temperaturveränderungen nicht hinreichend gewartet hatte.

Da es nicht immer sofort gelingt, dem Draht eine gute Beschaffenheit zu geben, so ist es zweckmässig, denselben in der eben angegebenen Weise zu prüfen, bez. eine gute Stelle

auszusuchen. Den Draht vor der Benutzung zu wässern, erscheint günstig.

Jedenfalls entspringt die Gleichförmigkeit des Benetzungszustandes bei dem matten Platin aus dem Umstande, dass letzteres vom Wasser wirklich, und zwar einerseits rasch, andererseits mit hinreichender Dauerhaftigkeit benetzt wird; ein Verhalten, welches im Gegensatz zu demjenigen gewöhnlicher Metallflächen an sich Interesse bietet.

Die Güte der Benetzung spricht sich noch in Folgendem aus. Die scheinbare Wasserverdrängung durch ein 99,0 mg schweres Stückchen Platin, welches an einen matten Platindraht von 0,04 mm Dicke angehängt war, betrug 3,60 mg. Berechnet man die Verdrängung aus dem spec. Gewicht 22 des Platins, so kommt heraus 4,50 mg. Demnach wird von dem Drahte capillar getragen das Gewicht 0,90 mg. Der Umfang des Drahtes $0,040 \cdot \pi = 0,126$ mm würde bei vollkommener Benetzung $7,8 \cdot 0,126 = 0,98$ mg tragen, also ein nur wenig grösseres Gewicht.

2. Die Constanz des capillar gehobenen Flüssigkeitsgewichtes.

Die eigenthümlichen Resultate an einigen sehr verdünnten Lösungen (§ 5) erregten den Verdacht, dass der Meniscus an dem Draht in diesen Lösungen ein anderer sein könne, als im Wasser.

Man wird oft bemerkt haben, dass die Einstellungen einer Waage mit Senkkörper in Lösungen, besonders in Säurelösungen, regelmässiger sind, als im reinen Wasser; blanke Drähte benetzen sich in den ersteren offenbar besser als im Wasser.

Da der Wasser-Meniscus eines Drahtes von $\frac{1}{25}$ mm Dicke etwa 1 mg wiegt und da es für unsere Zwecke auf 0,1 mg ankommt, so war der matte Draht auf einen etwaigen Unterschied seines Meniscus in Wasser und in verdünnten Lösungen zu prüfen. Dies geschah durch die vorige Anordnung, bei welcher der Draht durch ein Stückchen Platin unter Wasser belastet war, indem man dem Wasser nach und nach einige Tropfen einer starken Lösung zusetzte.

Da der ganze archimedische Auftrieb nur etwa 4 mg betrug, so sind die nur einige Tausendstel Milligramm betragenden

Änderungen desselben, welche die geänderte Dichtigkeit der Flüssigkeit bewirkte, fast verschwindend.

Die Änderungen der capillar gehobenen Menge durch Zusatz der Lösung zum Wasser erweisen sich als sehr klein; sie entsprechen einer geringfügigen Vermehrung Δp des Auftriebes, würden also eine Verkleinerung der Capillarconstante oder eine Verminderung der Benetzung durch Zusatz der Körper zum Wasser bedeuten.

MgSO ₄	0,001	0,002	0,005	0,011 H ₂ SO ₄	0,002 norm
Δp	= 0,011	0,035	0,058	0,071	0,055 mg
Archim. Correction =			-0,002	-0,003	
Δp corrig = 0,011		0,035	0,056	0,068	0,055 mg
- $\Delta \alpha$	= 0,09	0,28	0,44	0,54	0,44 mg/mm

$\Delta \alpha$ ist die Änderung der Capillarconstante, welche aus Δp und dem Umfange des Drahtquerschnittes 0,126 mm sich berechnen würde, wenn man die Vermehrung des Auftriebes auf die Capillarconstante zurückführt.¹⁾ Jedenfalls sind die Änderungen so klein, dass sie für unsere praktischen Zwecke ausser Betracht bleiben.

3. Anordnung der Versuche.

Die Anordnung war, mit Ausnahme der grösseren Dimensionen, dieselbe, wie bei den Versuchen mit Hallwachs (l. c. p. 16). Der Glaskörper hatte 915,59 g und 910,69 ccm (anstatt dort 133 und 129). Diesen grösseren Dimensionen entsprechend betrug die angewandte Wassermenge (welcher allmählich starke Lösungen mit Pipetten zugesetzt wurden) jetzt 4953 ccm (anstatt früher 1980). Die zugesetzten Mengen beginnen mit 1 ccm einer Normallösung, sodass die schwächste beobachtete Concentration etwa $\frac{1}{5000}$ normal war.

Die zu untersuchende Dichte musste unter 1,005 bleiben.

Das 38 cm hohe und 16 cm weite starkwandige Becherglas war mit Filz umhüllt.

Die Temperatur der Lösungen änderte sich während einer Versuchsreihe nur wenig und sehr langsam. Dies war wegen

1) Was aber nach Quincke's Beobachtungen an stärkeren Lösungen nicht wahrscheinlich ist (Pogg. Ann. 160. p. 563. 1877).

eines nicht vorgesehenen Umstandes nothwendig. Denn wenn die Temperatur zwischen $5,4^{\circ}$ und $6,3^{\circ}$ auch in der Nähe derjenigen lag, bei welcher Wasser und Glas dieselbe Ausdehnung hatten, sodass selbst $0,01^{\circ}$ Aenderung den Auftrieb um höchstens $0,1$ mg änderte, so war es doch nöthig, dass der Temperaturunterschied zwischen Glaskörper und Flüssigkeit erheblich kleiner blieb.

Der Glaskörper war nun so dickwandig hergestellt, dass eine Füllung mit nur wenig Quecksilber ausreichte, ihm das nothwendige kleine Uebergewicht über das verdrängte Wasser zu geben. Infolge der Dickwandigkeit theilte eine Temperaturänderung der Lösung sich dem Glase nur langsam mit. $0,004^{\circ}$ Unterschied zwischen Glaskörper und Flüssigkeit aber würden einem Wägungsfehler von $0,1$ mg entsprechen, d. h. einer Einheit der 7. Decimale.

In diesem Umstande, welcher durch einen dünnwandigen Glaskörper mit mehr Quecksilber leicht zu vermeiden ist, lag fast die einzige Schwierigkeit. Man musste die Temperatur im Wasser und den sehr verdünnten Lösungen sehr constant halten, was aber auch gelang. Die Beobachtungen am Zucker fanden in $3\frac{1}{2}$ Stunden mit nur $0,03^{\circ}$ Aenderung statt.

Im übrigen verliefen die Beobachtungen ganz glatt. Strömungen, wenn man nur nach dem Rühren hinreichend gewartet hat, sind bei einer Temperatur von $5-7^{\circ}$ nicht zu befürchten und zeigten sich auch nicht.

4. Prüfung der Genauigkeit.

Zur Beurtheilung des Verfahrens dient die folgende Beobachtungsreihe an Wasser und den verdünntesten Zuckerlösungen. Aus je zwei Umkehrpunkten P des Waagezeigers werden mit dem Dämpfungsverhältniss 1,50 die Ruhelagen E berechnet. Deren Mittel gibt die Belastung, welche der Einstellung 10,00 entspricht, mit Hülfe der Empfindlichkeit $0,70$ mm/mg. Die Ablesungen des Zeigers geschahen mit einem Fernrohr.

1. Wasser.

Belastung	5215,80 mg				5217,81 mg			
Temperatur	5,942°		5,941°		5,938°		5,938°	
	<i>P</i>	<i>E</i>	<i>P</i>	<i>E</i>	<i>P</i>	<i>E</i>	<i>P</i>	<i>E</i>
	21,2		12,7		12,7		10,4	
	4,2	11,00	9,8	10,96	7,15	9,37	9,0	9,56
	15,5	10,98	11,7	10,94	11,05	9,49	9,9	9,54
	7,8	10,92	10,45	10,95	8,5	9,52	9,3	9,54
	13,2	11,04	11,3	10,96		9,55	9,7	9,54
	9,5	10,98	10,75	10,97	10,25	9,56	9,4	9,52
	11,9	10,94	11,15	10,99	9,1	9,55		
	10,3	10,94			9,85	9,52		
	11,4	10,96			9,3			
Mittel	=	10,97 mm		10,96 mm		9,54 mm		9,54 mm
Red. auf 10,00 mm	= +	1,39 mg	+ 1,37 mg		- 0,66 mg		- 0,66 mg	
" " 5,93°	= -	0,02 "	- 0,02 "		- 0,02 "		- 0,02 "	
	5217,17 mg		5217,15 mg		5217,13 mg		5217,13 mg	
Abweichg. v. Mittel	±		- 0,02		- 0,04		- 0,04 "	
(vgl. p. 192)								

Vor der ersten und vor der dritten Reihe war gerührt worden. Der anfängliche Gang der Zahlen in der dritten Reihe entspringt daraus, dass die Bewegungen in der Flüssigkeit sich noch nicht ganz beruhigt hatten. Die anfänglichen Zahlen werden deshalb nicht berücksichtigt.

Man sieht, wie die Regelmässigkeit der Schwingungen kaum derjenigen einer gedämpften Magnetnadel nachsteht, und, was besonders für den Aufhängedraht spricht, dass man Bögen von nur einigen Zehnteln des Scalentheils noch gut verwenden kann. Die einzeln berechnete Einstellung weicht höchstens um 0,1 mg vom Mittel ab; der mittlere Einzelfehler bleibt kleiner als $\pm 0,05$ mg und kann ganz auf Ablesefehler zurückgeführt werden.

Sechs weitere Beobachtungen in Wasser gaben mit einer Belastung von 5216,80 mg, bei einem ebenso regelmässigen Verlauf der Schwingungen wie oben,

	5,935°	5,933°	5,933°	5,932°	5,930°	5,928°
	10,31	10,34	10,30	10,26	10,20	10,26 mm
auf 10,00 mm	+ 0,44	+ 0,49	+ 0,43	+ 0,37	+ 0,29	+ 0,37 mg
auf 5,93°	- 0,01	- 0,01	- 0,01	±	±	± "
	5217,23	7,28	7,22	7,17	7,09	7,17 "
	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,05	±	- 0,08	± "

Das Mittel aus diesen und den vorigen Zahlen ist 5217,17 mg mit einer mittleren Abweichung der einzelnen Bestimmung $E = +0,058$ mg und des Mittels $E = \pm 0,020$ mg.¹⁾

2. Ebenso fand sich in einer Zuckerlösung von der Concentration $m = 0,0002034$ g-Aequ./Liter

Belastung 5192,76 mg				5191,76 mg			
	2,906°	5,926°	5,925°	5,925°	5,924°	5,923°	5,923°
	9,52	9,54	10,21	10,24	10,19	10,25	10,25 Scth.
auf 10,00 mm	-0,69	-0,66	+0,80	+0,34	+0,27	+0,36	+0,25 mg
auf 5,93°	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02 "
	5192,08	2,11	2,07	2,11	2,04	2,14	2,03 "
	±	+3	-1	+3	-4	+6	-5 "
Mittel	5192,08 mg	$E = \pm 0,034$		$E = \pm 0,013$ mg.			

3. $m = 0,0006076$; die Zahlen ebenso reducirt wie oben:

	5,922°	5,922°	5,920°	5,920°	5,920°
	5142,50	2,53	2,53	2,54	2,58 mg
auf 5,93°	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02 "
	5142,51	2,56	2,55	2,56	2,60 mg
Mittel	5142,56 mg	$E = \pm 0,032$		$E = \pm 0,015$ mg.	

4. $m = 0,002011$

	5,920°	5,920°	5,920°	5,917°	5,876°
	4970,43	0,46	0,46	0,44	0,50 mg
auf 5,93°	+0,02	+0,02	+0,02	+0,03	+0,09 "
	4970,45	0,48	0,48	0,47	0,59 mg
Mittel	4970,48	$E = \pm 0,042$		$E = \pm 0,019$ mg.	

Die vorletzte Beobachtung war nach 1 Stunde, die letzte nach 3 Stunden Pause erhalten worden. Die letzte ist mit dem Gewicht $\frac{1}{2}$ berücksichtigt.

5. $m = 0,010009$

	5,932°	5,933°
	3990,85	0,83 mg
	-0,01	-0,01 "
	3990,84	0,82 mg
Mittel	3990,83 mg	

6. $m = 0,02950$

	5,945°	5,946°
	1606,61	6,58 mg
	-0,15	-0,15 "
	1606,46	6,43 mg
	1606,44 mg.	

1) Nach den Einzelfehlern der vorigen Seite sollten diese Abweichungen kleiner ausfallen; allein es ist zu beachten, dass in den letzteren auch die Abweichungen der Waage bei wiederholtem Arretiren und Auslösen stecken, die von gleicher Ordnung sind, wie die Fehler der einzelnen Beobachtung.

Es kann hiernach nicht bezweifelt werden, dass das Verfahren den Auftrieb auf weniger als $\pm 0,1$ mg, also die 7. Decimale des specifischen Gewichtes auf eine Einheit genau finden lässt.

Die grosse Masse des Senkkörpers von fast 1 kg zeigt sich, trotz der durch sie bedingten grossen Schwingungsdauer (24 sec bei einer Empfindlichkeit von 0,7 p/mg), vortheilhaft, nämlich durch den sehr regelmässigen Verlauf der Schwingungen. Das Dämpfungsverhältniss wird beinahe constant gefunden im Gegensatz zu demjenigen bei kleinen Massen (p. 187), und weit vollkommener, als mit dem Körper von 130 g, den Hallwachs und ich gebrauchten.

Dieser Vortheil würde in höheren Temperaturen wohl durch stärkere Einwirkung von Strömungen in der grossen Flüssigkeitsmenge aufgehoben werden, sodass man über einen Senkkörper von 100—200 g für gewöhnlich nicht hinausgehen wird. Aber unter den jetzigen Verhältnissen, bei einer Temperatur von etwa 6°, ist auch von Strömungen gar keine Rede, sobald man nach dem Rühren hinreichend (2 min reichlich) gewartet hat.

Bemerkt möge schliesslich werden, dass länger dauernde Beobachtungsreihen mit so grossen Senkkörpern durch den Barometerstand beeinflusst werden. Man wird die erforderliche Correction empirisch ermitteln.

5. Allgemeines. Die Depression der Verdichtung in sehr verdünnten Säurelösungen.

Ausser Zucker wurde Magnesiumsulfat, Essigsäure und Schwefelsäure beobachtet. Während der Zucker, wegen seines von vorn herein wahrscheinlichen Verhaltens geringer Molecularcontractionen auch in äusserster Verdünnung, die beste Prüfung des Verfahrens liefert, bietet die Untersuchung der genannten Säuren selbständiges Interesse. Denn von der Schwefelsäure haben Hallwachs und ich gezeigt, dass ihr Molecularvolumen in grosser Verdünnung rasch erheblich abnimmt. Es würde darauf ankommen, zu sehen, welcher Grenze die Werthe sich annähern.

Weiter fragt es sich, ob die Abnahme des Molecularvolumens mit wachsender Verdünnung einen Zusammenhang mit

der electrolytischen Dissociation hat. Die in unserer früheren Arbeit gegebenen Beispiele, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure schienen dies zu ergeben. Drude und Nernst haben seitdem den Zusammenhang zwischen Contraction und freien Ionen theoretisch zu entwickeln versucht.¹⁾

Nach unseren früheren Bestimmungen zeigen sowohl Körper, wie HCl, NaCl, welche auch in stärkerer Lösung gut leiten, als andererseits Zucker und Essigsäure, die nicht oder schlecht leiten, ein mit der Verdünnung wenig veränderliches Molecularvolumen. Die damaligen Mittel reichten bei der Essigsäure nicht aus, um die Dichte in so grosser Verdünnung, dass das moleculare Leitvermögen beträchtlich wird, noch ausreichend genau zu bestimmen.

Es ist selbstverständlich eine Frage von grosser Bedeutung, ob eine Molecularverdichtung auch bei einem solchen, nur in äusserster Verdünnung gut leitenden Körper, mit der electrolytischen Leitung Hand in Hand geht.

Leider aber scheinen die Versuchsergebnisse zu ergeben, dass diese Frage sich nicht so leicht entscheiden lässt, obwohl die Genauigkeit der Dichtebestimmung jetzt ausreichen würde. Es scheint, dass bei den Säuren in äusserster Verdünnung hier ein ähnliches complicirtes Verhalten oder eine ähnliche Störung eintritt, wie bei der Untersuchung des Leitvermögens. Die moleculare Verdichtung wächst nur bis zu einem gewissen Verdünnungsgrade und nimmt weiterhin wieder ab. Die Ursache hiervon wird eine ähnliche oder dieselbe sein, wie bei dem electrischen Leitvermögen.

Es ist nicht grundsätzlich ausgeschlossen, dass eine gelöste Wasserstoffverbindung mit dem Wasser selbst in eine Wechselwirkung tritt, welche in äusserster Verdünnung das Verhalten anders erscheinen lässt, als in stärkeren Lösungen, und welche bei den Salzen ausbleibt; es ist aber auch wahrscheinlich, dass diejenigen Verunreinigungen, welche auch das reinste in der Luft hergestellte Wasser enthält, eine solche Wirkung äussern.

Bei der Anwesenheit von Ammoniak und Kohlensäure im

1) Drude u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 15. p. 79. 1894.

Wasser werden die ersten Spuren der Säure (oder des Alkali) nur eine Umsetzung des gelösten Salzes unter Freiwerden von NH_3 oder CO_2 bewirken, womit eine verhältnissmässig kleine Verdichtung verbunden sein kann.

Das angewandte Wasser war vor dem Gebrauch evacuiert und recht rein, aber doch bei den geforderten 5 l in offenem Gefässe weniger rein, als man dasselbe in kleinen verschliessbaren Gefässen haben kann. Sein Leitvermögen lag zwischen 1,5 und $2,5 \cdot 10^{-10}$ Hg, sodass also merkliche verunreinigende Mengen vorhanden waren.

Sieht man das „Wasser“ etwa als eine 0,00002 normale Lösung von Ammoniumcarbonat an, so würde eine Lösung von 0,0002 Essigsäure hierin 0,00002 Ammoniumacetat aus dem äquivalenten Carbonat bilden, womit wohl eine unmerkliche Dichtevermehrung verbunden ist. Die beobachtete Verdichtung durch die Essigsäure könnte also um 10 Proc. zu klein ausfallen.

Es wird grosse Schwierigkeiten machen, mit wesentlich reinerem Wasser zu arbeiten und das Hinderniss bis zur Entscheidung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Verdichtung und Electricitätsleitung für Körper wie Essigsäure zu beseitigen oder die Frage für Körper wie Schwefelsäure etc. wesentlich weiter zu verfolgen, als dies in der Arbeit mit Hallwachs geschehen ist.

Unter diesen Umständen ist ein anderes, aber selbst verschuldetes Hinderniss weniger bedauerlich, welches sich bei der Untersuchung der *Schwefelsäure* herausstellte und welches in dem Gebrauch eines Rührers aus Nickelblech lag. Vorversuche hatten scheinbar ergeben, dass von verdünnter Schwefelsäure Nickel so wenig angegriffen wurde, dass man dieses Material mit der Lösung in Berührung bringen dürfte. Man stellte deswegen den grossen Rührer um der Kosten willen aus Nickel her, aber das erwies sich hinterher doch als unzulässig. Der Grund davon kann darin liegen, dass das nothwendige häufige Rühren bei den Versuchen die Auflösung in unerwarteter Weise beförderte; ferner auch darin, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung doch nicht so stark abnimmt, wie man erwartete, oder endlich, dass das Nickel, so lange die Oberfläche neu war, dem Angriff einen

der electrolytischen Dissociation hat. Die in unserer früheren Arbeit gegebenen Beispiele, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure schienen dies zu ergeben. Drude und Nernst haben seitdem den Zusammenhang zwischen Contraction und freien Ionen theoretisch zu entwickeln versucht.¹⁾

Nach unseren früheren Bestimmungen zeigen sowohl Körper, wie HCl , NaCl , welche auch in stärkerer Lösung gut leiten, als andererseits Zucker und Essigsäure, die nicht oder schlecht leiten, ein mit der Verdünnung wenig veränderliches Molecularvolumen. Die damaligen Mittel reichten bei der Essigsäure nicht aus, um die Dichte in so grosser Verdünnung, dass das moleculare Leitvermögen beträchtlich wird, noch ausreichend genau zu bestimmen.

Es ist selbstverständlich eine Frage von grosser Bedeutung, ob eine Molecularverdichtung auch bei einem solchen, nur in äusserster Verdünnung gut leitenden Körper, mit der electrolytischen Leitung Hand in Hand geht.

Leider aber scheinen die Versuchsergebnisse zu ergeben, dass diese Frage sich nicht so leicht entscheiden lässt, obwohl die Genauigkeit der Dichtebestimmung jetzt ausreichen würde. Es scheint, dass bei den Säuren in äusserster Verdünnung hier ein *ähnliches complicirtes Verhalten oder eine ähnliche Störung eintritt, wie bei der Untersuchung des Leitvermögens. Die moleculare Verdichtung wächst nur bis zu einem gewissen Verdünnungsgrade und nimmt weiterhin wieder ab.* Die Ursache hiervon wird eine ähnliche oder dieselbe sein, wie bei dem electrischen Leitvermögen.

Es ist nicht grundsätzlich ausgeschlossen, dass eine gelöste Wasserstoffverbindung mit dem Wasser selbst in eine Wechselwirkung tritt, welche in äusserster Verdünnung das Verhalten anders erscheinen lässt, als in stärkeren Lösungen, und welche bei den Salzen ausbleibt; es ist aber auch wahrscheinlich, dass diejenigen Verunreinigungen, welche auch das reinste in der Luft hergestellte Wasser enthält, eine solche Wirkung äussern.

Bei der Anwesenheit von Ammoniak und Kohlensäure im

1) Drude u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 15. p. 79. 1894.

Wasser werden die ersten Spuren der Säure (oder des Alkali) nur eine Umsetzung des gelösten Salzes unter Freiwerden von NH_3 oder CO_2 bewirken, womit eine verhältnissmässig kleine Verdichtung verbunden sein kann.

Das angewandte Wasser war vor dem Gebrauch evacuiert und recht rein, aber doch bei den geforderten 5 l in offenem Gefässe weniger rein, als man dasselbe in kleinen verschliessbaren Gefässen haben kann. Sein Leitvermögen lag zwischen 1,5 und $2,5 \cdot 10^{-10}$ Hg, sodass also merkliche verunreinigende Mengen vorhanden waren.

Sieht man das „Wasser“ etwa als eine 0,00002 normale Lösung von Ammoniumcarbonat an, so würde eine Lösung von 0,0002 Essigsäure hierin 0,00002 Ammoniumacetat aus dem äquivalenten Carbonat bilden, womit wohl eine unmerkliche Dichtevermehrung verbunden ist. Die beobachtete Verdichtung durch die Essigsäure könnte also um 10 Proc. zu klein ausfallen.

Es wird grosse Schwierigkeiten machen, mit wesentlich reinerem Wasser zu arbeiten und das Hinderniss bis zur Entscheidung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Verdichtung und Electricitätsleitung für Körper wie Essigsäure zu beseitigen oder die Frage für Körper wie Schwefelsäure etc. wesentlich weiter zu verfolgen, als dies in der Arbeit mit Hallwachs geschehen ist.

Unter diesen Umständen ist ein anderes, aber selbst verschuldetes Hinderniss weniger bedauerlich, welches sich bei der Untersuchung der *Schwefelsäure* herausstellte und welches in dem Gebrauch eines Rührers aus Nickelblech lag. Vorversuche hatten scheinbar ergeben, dass von verdünnter Schwefelsäure Nickel so wenig angegriffen wurde, dass man dieses Material mit der Lösung in Berührung bringen dürfte. Man stellte deswegen den grossen Rührer um der Kosten willen aus Nickel her, aber das erwies sich hinterher doch als unzulässig. Der Grund davon kann darin liegen, dass das nothwendige häufige Rühren bei den Versuchen die Auflösung in unerwarteter Weise beförderte; ferner auch darin, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung doch nicht so stark abnimmt, wie man erwartete, oder endlich, dass das Nickel, so lange die Oberfläche neu war, dem Angriff einen

grösseren Widerstand entgegengesetzt hatte, als nachdem durch den Gebrauch die Fläche allmählich corrodirt worden war.

Schon in $\frac{1}{2000}$ normaler Schwefelsäure scheint während einer Reihe von sechs aufeinanderfolgenden Dichtigkeitsbestimmungen, d. h. binnen etwa 25 min, der Auftrieb des Glaskörpers um etwa 0,2 mg gewachsen zu sein.

Eliminiren dieses Umstandes ist sehr schwierig. Man wird an den Beobachtungen der Schwefelsäure (Tab. I) eine Correction angebracht finden, welche aus den Umständen schätzungsweise abgeleitet worden ist. Gegen 1 Proc. Unsicherheit mag aber der mit $(s - 1)/m$ bezeichneten molecularen Dichtigkeitsvermehrung, besonders in der Gegend der 0,001 normalen Lösung, anhaften.

Aber wie gesagt, der Nachtheil dieser Unsicherheit ist unbedeutend, weil die mehr oder weniger zufällige Depression der Anfangswerthe die letzteren ohnehin entstellt, sodass es sich kaum lohnen wird, die Beobachtungen nach Wiedereintritt einer kalten Jahreszeit mit einem Platinrührer zu wiederholen.

6. Die Beobachtungsergebnisse.

Nachdem in § 4 die Reduction der Wägungen gezeigt worden ist, können die Resultate (Tab. I) kurz in derselben Weise wie früher¹⁾ gegeben werden.

Der Gehalt m ist in g-Aequ./Liter gegeben.²⁾

Das bei der Temperatur t' beobachtete Gewicht g' des Senkkörpers ist unter g_t für jede Reihe auf eine gemeinsame Temperatur t umgerechnet. Als Grundlage diente dabei eine von Hrn. Scheel mündlich auf 7 Decimalen mitgetheilte Tabelle über die Ausdehnung des Wassers. Nach derselben war der räumliche Ausdehnungscoefficient des Glaskörpers durch Beobachtungen in Wasser von verschiedener Temperatur zu 0,0000270 ermittelt und hiernach eine Curve für dessen

1) Kohlrausch u. Hallwachs, l. c. p. 26.

2) Dasselbe m bezeichnet also nicht dieselbe Lösung wie früher, sondern eine verdünntere Lösung, nämlich eine solche, welche bei der jetzigen niederen Temperatur in der Volumeneinheit dieselbe Menge des Körpers enthält wie früher bei 18°.

Auftrieb gezeichnet worden, aus der für Wasser und die verdünntesten Lösungen die Correction entnommen wurde.

Bei den stärkeren Lösungen, für welche die Genauigkeit der Correction von geringerer Bedeutung ist, half man sich nach dem vorhandenen Material durch Interpoliren.

Das spezifische Gewicht s ist auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; $(s-1)/m$ gibt also die moleculare Dichtigkeitsvermehrung der Lösung gegen Wasser.

Unter H_2SO_4 Nr. I ist bereits an g' , von 0,002 an, eine Gewichtsverminderung um 1,40 mg corrigirt, welche die Lösung 0,001 nach einer dreistündigen Pause aufwies. In der letzten Spalte ist versucht worden, die Fehler durch Nickelauflösung in der Schwefelsäure während der Beobachtungen (vor. Seite) zu corrigiren.

Tabelle I.

Zucker $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ bei $t = 5,93^\circ$

m (g-Aeq. Liter)	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,936°	$\overset{g}{5,21718}$	$\overset{g}{5,21717}$	1,0000000	
0,0002034	5,925	5,19209	5,19210	1,00002754	0,1354
0,0006076	5,921	5,14254	5,14256	1,00008194	0,13484
0,002011	5,920	4,97045	4,97047	1,0002709	0,13466
0,010009	5,932	3,99084	3,99083	1,0013466	0,13454
0,029501	5,945	1,60659	1,60644	1,0039648	0,13440
1,0025	6,0	$s = 1,1325$		1,1325	0,1322

Magnesiumsulfat $\frac{1}{2}\text{MgSO}_4$ bei $t = 6,29^\circ$

Wasser	6,297°	5,21836	5,21831	1,0000000	
0,0001953	6,289	5,20680	5,20681	1,0001264	0,0647
0,0005834	6,288	5,18389	5,18390	1,0003774	0,06476
0,001931	6,289	5,10424	5,10425	1,0012524	0,06484
0,004840	6,304	4,93463	4,93452	1,0031162	0,06438
0,009634	6,305	4,65563	4,65551	1,0061799	0,06415
0,02889	6,308	3,54484	3,54465	1,0018378	0,06361
0,04800	6,257	2,4521	2,4525	1,0030370	0,06327
0,06697	6,270	2,3740	1,8743	1,0042210	0,06303
0,9626	6,5	$s = 1,0572$		1,0572	5,942
4,813	7,1	$s = 1,2610$		1,2612	5,427

Essigsäure $C_2H_3O_2$ bei $t = 5,50^\circ$

$m \left(\frac{g-Aeq.}{Liter} \right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,897°	5,21591	5,21548	1,0000000	
0,000208 ₀	5,425	5,21417	5,21387	1,0000017 ₁	0,0087 ₁
0,000505 ₇	5,446	5,21111	5,21090	1,0000050 ₈	0,0099 ₈
0,001011	5,483	5,20615	5,20609	1,0000103 ₁	0,0102 ₀
0,002025	5,496	5,19634	5,19633	1,0000210 ₈	0,0103 ₈
0,005050	5,521	5,16799	5,16804	1,0000520 ₈	0,0103 ₁
0,010036	5,547	5,12146	5,12156	1,0001031	0,01028
0,04993	5,596	3,75548	4,75548	1,0005051	0,01012
0,009904	5,578	4,3085	4,3080	1,0009964	0,01006
1,001	6,3	$s = 1,0097_3$		1,0098	0,0097 ₈
5,004	6,3	$s = 1,0444$		1,0448	0,0089 ₈

Schwefelsäure $\frac{1}{2} H_2SO_4$ Nr. I bei $t = 5,96^\circ$

$m \left(\frac{g-Aeq.}{Liter} \right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	5,925°	5,21731	5,21739	1,0000000	
0,000203 ₈	5,967	5,20942	5,20941	1,0000088	0,0431 ₈ 0,0429 ₈
0,000607 ₂	5,993	5,19330	5,19322	1,0000266	0,0437 ₁ 0,0433 ₈
0,001011	6,019	5,07728	5,17712	1,0000442	0,0437 ₁ 0,0433 ₇
0,002010	5,910	5,13805	5,13816	1,0000870	0,0432 ₈ 0,0429 ₈
0,005037	5,941	5,0231	5,0232	1,0002132	0,0423 ₈ 0,0421 ₈
0,010026	5,967	4,8387	4,8387	1,0004158	0,0414 ₈ 0,0413 ₈
0,03006	6,000	4,1402	4,1401	1,0011830	0,0398 ₈ 0,0392 ₉
0,04994	6,025	3,4742	3,4738	1,0019146	0,0383 ₈ 0,0382 ₉
0,09908	5,887	1,8752	1,8753	1,0036697	0,0370 ₁ 0,03701

Schwefelsäure Nr. II bei $t = 6,02^\circ$

$m \left(\frac{g-Aeq.}{Liter} \right)$	t'	g'	g_t	s	$\frac{s-1}{m}$
Wasser	6,017°	5,21702	5,21703	1,0000000	
0,000203 ₈	6,022	5,20907	5,20906	1,0000087 ₈	0,0430 ₈ 0,0429 ₈
0,000607 ₂	6,028	5,19267	5,19265	1,0000268	0,0441 ₈ 0,0438 ₈
0,001011	6,024	5,17626	5,17625	1,0000448	0,0441 ₈ 0,0437 ₈
0,002010	6,019	5,13674	5,13674	1,0000881	0,04386 0,0435 ₁
1,0018	6,15	$s = 1,0335_8$		1,0335 ₈	0,03350 0,0335 ₈
5,009	6,15	$s = 1,1576$		1,1576	0,03147 0,03147

Aus den Zahlen Tab. I wird das Molecularvolumen φ des gelösten Körpers berechnet, d. h. das Volumen in Cubikcentimetern, welches ein Grammäquivalent einnimmt, unter der Fiction, dass das Wasser sein Volumen nicht ändere. Es ist also, wenn A das Aequivalentgewicht¹⁾,

$$\varphi = A - 1000 \frac{s-1}{m}.$$

1) Kohlrausch u. Hallwachs, l. c. p. 37.

Neben diese Molecularvolumina, welche für nahe 6° beobachtet worden sind, werden diejenigen für 18° aus der Untersuchung mit Hallwachs¹⁾ gesetzt.

Tabelle II.

Molecularvolumen φ in Lösung.

<i>m</i> g-Aeq. Liter	Zucker $A=341,1$		Magnesiumsulf. $A=60,23$		Essigsäure $A=60,00$		Schwefelsäure $A=49,04$	
	6,0°	18°	6,3°	18°	5,5°	18°	6,0°	18°
0,0002	207		-4,5		(51,3)		(6,1)	
0,0006	207,3		-4,5		(50,0)		(5,5)	
0,001	207,32	209	-4,6		(49,8)		(5,5)	
0,002	207,41	209	-4,6	-3,4	49,61		5,9	6,9
0,005	207,48	209,5	-4,14	-3,21	49,69	50,7	6,92	7,94
0,01	207,56	209,59	-3,91	-2,65	49,72	50,88	7,71	9,32
0,03	207,70	209,71	-3,37	-2,15	49,85	51,0	9,75	11,80
0,05	207,8	209,77	-3,03	-1,74	49,88	51,04	10,75	12,77
0,1	208,0	209,89	-2,45	-1,21	49,93	51,10	12,08	14,05
1	209,9	211,5	+0,9	+1,68	50,21	51,34	15,54	16,96
5		215,9	+6,0	+6,58	51,05	52,14	17,57	18,52

Bei Zucker zeigt sich auch in den schwächsten Lösungen das langsame Anwachsen von $(s-1)/m$ oder Sinken von φ mit steigender Veränderung. Selbst bei der $1/5000$ normalen Lösung kommt noch ein guter Werth heraus, welcher sich bis auf einen kleinen, etwa einer Einheit der siebenten Decimale von s entsprechenden Unterschied an die früheren anschliesst.

Die kleine Schwankung in den ersten Zahlen für Magnesiumsulfat reicht nicht weiter als die möglichen Fehler und mag auf die letzteren zurückkommen, obwohl auch eine kleine Depression der Verdichtung durch Aenderung der Constitution bei diesem Körper nicht unmöglich ist.

Bei der Essigsäure sieht man die Depression der Verdichtung deutlich in den ersten drei Werthen. Das eingefüllte Wasser ferner hatte ein Leitvermögen $1,5 \cdot 10^{-10}$ bei 18° gehabt. Es ist unmöglich, die Abweichung der ersten Zahlen in Tab. I oder II auf Beobachtungsfehler zurückführen zu wollen.

Es möge zur Illustration noch ein Vorversuch mit Essig-

1) K. u. Hallwachs, l. c. p. 39.

säure in einem weniger guten Wasser ($k = 5 \cdot 10^{-10}$) angeführt werden. Man erhielt bei $6,4^\circ$

$m = 0,001$	$\frac{s-1}{m} = 0,00903$	Aus Tab. I	0,01020
0,002	0,00965		0,01039
0,005	0,01002		0,01031

Die anfängliche Depression ist hier viel grösser und das Maximum der Verdichtung $(s-1)/m$ wird später erreicht, als bei dem reinen Wasser.¹⁾

In den Zahlen für die Schwefelsäure spricht sich die Depression unmittelbar nicht so stark aus, wie bei der Essigsäure. Dies hat aber seinen Grund darin, dass die Curve für die Schwefelsäure in starkem Ansteigen nach dem Nullpunkt zu begriffen ist, welches sich mit der Depression mischt. Die zweite Beobachtungsreihe stimmt mit der ersten, soweit es die Umstände hier erwarten lassen.

Der Ueberschuss des Molecularvolumens bei 6° über dasjenige bei 18° liegt für die verdünnten Lösungen (wenn man von den anfangs unsicheren Werthen der Säuren absieht) in den verhältnissmässig engen Grenzen 1,1 bis 2,0. Bei Zucker und Essigsäure ändert er sich wenig, bei Schwefelsäure und Magnesiumsulfat wird er für die starken Lösungen deutlich kleiner.

Die ersten Zahlen von Tab. II rechtfertigen die Behauptung, dass das Molecularvolumen durch die hier angewandten Mittel der Dichtebestimmung selbst für $1/5000$ normale Lösungen noch mit grosser Annäherung gefunden werden kann.

Charlottenburg, Juli 1895.

1) Es wird Manchen so wie mich selbst überraschen, wenn es auch bei näherer Ueberlegung ganz begreiflich ist, dass das „specifische Gewicht“ des Wassers selbst, mit solchen Mitteln bestimmt, wie hier, bereits die Verunreinigungen guten destillirten Wassers stark ausgeprägt wiedergibt. Der Auftrieb des Senkkörpers war in dem oben erwähnten Wasser vom Leitvermögen 5 um 7 mg grösser, als in den übrigen, guten Wassern, welche ihrerseits von einem Mittelwerth nur um etwa ± 1 mg abweichen. Das specifische Gewicht des ersteren, auf die anderen bezogen, berechnet sich also zu 1,000007. Das würde etwa $1/1000$ Proc. eines gewöhnlichen Salzes als Verunreinigung entsprechen, einer Zahl, die der Ordnung nach richtig sein dürfte.

3. *Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen; von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.*

A. Kathodoluminescenz und damit zusammenhängendes Nachleuchten und Thermoluminescenz p. 203. I. Verhalten einfacher anorganischer Körper, 1. welche unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen sich zersetzen p. 204, 2. welche sich scheinbar nicht zersetzen p. 205, 3. Körper die keine Luminescenz zeigen p. 208. — II. Verhalten fester Lösungen¹⁾ p. 208, 1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe p. 209, 2. Einfluss des Erhitzens der Substanzen bei ihrer Darstellung auf die Luminescenzfarbe p. 212, 3. Einfluss des Erhitzens auf das Nachleuchten p. 214, 4. Einfluss der Concentration auf die Luminescenz p. 215, 5. Verhalten der Körper bei hohen Temperaturen (bis ca. 500°) p. 216, 6. Verhalten der Körper bei niedrigen Temperaturen (bis -80°) p. 220, 7. Temperaturen, bis zu denen die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben p. 223, 8. Wirkung infra-rother Strahlen auf die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen entstandenen Substanzen p. 223, 9. Versuche mit verschiedenen Gasen p. 226, 10. Einfluss von Zusätzen auf die Luminescenz p. 226, 11. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten reiner Körper p. 229, 12. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten und die Thermoluminescenz von festen Lösungen p. 229, 13. Untersuchung des Luminescenzspectrums p. 230, 14. Zeitdauern, während deren die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben p. 231.

B. Photoluminescenz. — 1. Erscheinung der Phosphorescenz bei einer Reihe von reinen Körpern und festen Lösungen, Einfluss von Zusätzen, Fehlen von Thermoluminescenz in vielen Fällen p. 232, 2. Stokes'sche Regel für die Phosphorescenz p. 235.

C. Wirkung der Entladungsstrahlen. Thermoluminescenz und Summierung der Wirkung. Nachleuchten p. 237.

D. Zusammenstellung der schönst luminescirenden Körper p. 240.

E. Theoretische Betrachtungen p. 241.

F. Resultate p. 250.

1) Dabei ist in den Abschnitten 2 u. ff. auch das hier hingehörige Verhalten der reinen Körper behandelt.

Einleitung.

In einer ersten Abhandlung¹⁾ haben wir nachgewiesen, „dass in vielen Fällen die Luminescenz anorganischer Körper sowohl im reinen Zustande als auch nach Zusatz kleiner Mengen eines zweiten Körpers Hand in Hand geht mit chemischen Processen“. In der nachfolgenden Arbeit sollen die hierhingehörigen, zum Theil ausnehmend schönen Erscheinungen nach den verschiedensten Richtungen hin genauer untersucht und, soweit als möglich, das Wesen der chemischen Umlagerungen ergründet werden.

In betreff des benutzten Apparates, der Reinigung und Darstellung der Präparate sei auf unsere frühere Arbeit verwiesen. Wir haben auf das Sorgsamste jede Verunreinigung aus unseren Ausgangssubstanzen zu entfernen gesucht. Dass in einzelnen Fällen solche noch vorhanden waren, trotzdem sich auf analytischem Wege keine Beimengungen mehr nachweisen liessen, ist indess wohl möglich. Es mögen daher andere Forscher bei Wiederholung unserer Versuche hier und da eine andere Lumineszenzfarbe, Thermoluminescenz etc. beobachten, da häufig Spuren einer Verunreinigung von Einfluss auf die Erscheinungen sind, und zwar in dem doppelten Sinn, dass gewisse zugesetzte Stoffe eine *intensive Lichtemission hervorrufen*, andere dagegen die Luminescenz der reinen Substanz *unterdrücken*.²⁾ Im Grossen und Ganzen dürften unsere Angaben wirklich für die betreffenden Substanzen gelten.

Ueber das von uns behandelte Gebiet lagen bisher nur vereinzelte Arbeiten³⁾ vor, wir haben daher zunächst einen

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 604. 1895.

2) Aus diesem doppelten Einfluss von Verunreinigungen erklären sich auch manche Abweichungen zwischen unseren Resultaten und denen von Lecoq de Boisbaudran. (Compt. rend. 101. 1885; 103. 1886; 104. 1887 an verschiedenen Stellen.)

3) Die älteren Arbeiten sind in vorzüglichster Weise in dem Werk von Ed. Becquerel, La Lumière, zusammengestellt, indess ist in ihnen fast nie die Zusammensetzung der untersuchten Körper angegeben; die einzigen eingehenden Versuche hierüber sind die von Lenard und Klatt über das Calciumsulfid etc. (Wied. Ann. 38. p. 90), sowie die von Lecoq de Boisbaudran über verschiedene Substanzen (Compt. rend. l. c.). Von beiden ist aber nur das Spectrum des Photo- und Kathodolumineszenzlichtes beschrieben. Einzelne zerstreute Angaben finden sich auch in

Ueberb
dazu
Lösung
obacht
haben
der M
gestell
durch

U
I. Rein

Se
bez. fe
Ersche

B
falls ei
im flü
ist für
Wichti
bespro

D
Theil,
gefund

A. Ka

D
haben
theilt,
Katho
nachw

den C
News
fassung
sungen
ihm en
der gel
1)

Ueberblick über die Erscheinungen zu gewinnen gesucht, und dazu eine grosse Anzahl von reinen Substanzen und festen Lösungen untersucht. Da es zu weit führen würde, alle Beobachtungen an diesen Körpern eingehend zu besprechen, so haben wir die Luminescenzfarbe, Dauer des Nachleuchtens etc. der Mehrzahl der untersuchten Präparate kurz zusammengestellt. Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten werden wir durch charakteristische Beispiele erläutern.

Unsere Arbeit hat sich auf zwei Körperclassen erstreckt: I. Reine anorganische Körper; II. feste Lösungen.

Soweit wie möglich haben wir bei reinen Substanzen bez. festen Lösungen die in der Inhaltsübersicht aufgeführten Erscheinungen untersucht.

Bei zahlreichen organischen Substanzen findet sich ebenfalls eine Photo- bez. Kathodoluminescenz sowohl im festen, wie im flüssigen und im gasförmigen Zustande, ihre Betrachtung ist für die Beurtheilung der auftretenden Vorgänge von grosser Wichtigkeit; die Erscheinungen sind zum Theil schon früher besprochen.¹⁾

Den Schluss unserer Abhandlung bildet ein theoretischer Theil, in dem wir eine Erklärung der im experimentellen Theil gefundenen Regelmässigkeiten zu geben suchen.

A. Kathodoluminescenz und damit zusammenhängendes Nachleuchten und Thermoluminescenz.

I. Einfache anorganische Körper.

Die im nachfolgenden aufgeführten anorganischen Körper haben wir der Uebersichtlichkeit wegen in drei Gruppen getheilt, nämlich in solche, welche 1. unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen eine sichtbare oder leicht durch Reactionen nachweisbare chemische Zersetzung zeigen, 2. sich schein-

den Crookes'schen Untersuchungen über die seltenen Erden (Chem. News 52. p. 46. 1885 und an verschiedenen Stellen). Nach unserer Auffassung sind die phosphorescirenden Erdalkalisulfide etc. als feste Lösungen anzusehen; das Erdalkalisulfid etc. ist das Lösungsmittel, das in ihm enthaltene phosphorescirende Sulfid des Schwermetalls (Cu, Mn, Bi) der gelöste Körper.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 18. 1895.

bar nicht zersetzen, bei denen man aber aus den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Merkmalen, dem Nachleuchten, der Thermoluminescenz etc. schliessen musste, dass eine Veränderung in den Moleculen eingetreten war, 3. Körper, bei denen eine Luminescenz irgend einer Art nicht zu beobachten war.

1. Körper, die unter den Kathodenstrahlen eine sichtbare Zersetzung zeigen.

Hierhin gehören die

Haloidsalze der Alkalimetalle: NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, LiCl, LiBr, LiJ, NaFl, KFl, LiFl. *

Haloidsalze des Silbers, Quecksilbers und Bleis.

Lässt man auf diese Körper die Kathodenstrahlen längere Zeit einwirken, so färben sie sich, während gleichzeitig die Luminescenz schwächer wird, intensiv braun, schwarz oder blau, sie zeigen eine *Nachfarbe*, eine Thatsache, die für das Chlorsilber schon seit längerer Zeit bekannt ist und für die Haloidsalze der Alkalimetalle zuerst von H. Goldstein¹⁾ näher beschrieben worden ist. Die chemischen Processe, welche sich bei den Alkalisalzen abspielen, haben wir in unserer vorigen Abhandlung²⁾ ausführlich erörtert; es entstehen unter Entweichen des negativen Ions, des Chlors, Broms oder Jods, Subchloride bez. Subbromide, Subjodide, die sich bei Zutritt von feuchter Luft, besonders leicht beim gleichzeitigen Erhitzen oder beim Lösen in Wasser in Alkalihydrat und Alkalichlorid, bez. -bromid, -jodid umsetzen. Aehnliche Processe spielen sich auch wohl bei den Quecksilber-, Blei- und Silberhaloidsalzen ab.

In der nachfolgenden Tabelle haben wir die hierhin gehörigen Substanzen zusammengestellt.

1) H. Goldstein, Wied. Ann. 54. p. 371. 1895.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 618. 1895.

Su
Fluorna
Chlorna
Bromna
Jodnatri
Fluorka
Chlorka
Bromka
Jodkaliu
Quecksil
Quecksil
Silberch
Silberbr
Silberjod
Bleibrom
Bleijodi

B
lumines
erstere
sie ent
währen
bei de

2. A

In
Es sin
zeigen
(orang
A
allgem
die gl
Inten
ten, a
zuführ
salze e

1
obachte

Tabelle I.¹⁾

Substanz	Fluorescenz- farbe	Nach- leuchten	Thermolumin- escenz	Nachfarbe
Fluornatrium	röthlich	—	—	röthlich
Chlornatrium	weisslich	schwach	hellblau	rothbraun
Bromnatrium	blauweiss	"	schwach	rosalila
Jodnatrium	weiss	"	hell	braun
Fluorkalium	violett	—	—	bläulich
Chlorkalium	weiss	schwach	schwach violett	dunkelviolett
Bromkalium	hellgrün	—	hell	blau
Jodkalium	"	—	schwach	blaugrün
Quecksilberchlorür	orange	—	—	schwarz
Quecksilberjodid	gelb	—	—	"
Silberchlorid	grün	—	—	"
Silberbromid	blauviolett	—	—	"
Silberjodid	"	—	—	"
Bleibromid	gelb	—	—	"
Bleijodid	prachtv. grün	—	—	braun

Bei den *Alkalisalzen* ist vielfach die Farbe der *Thermoluminescenz* eine andere als die der *Kathodoluminescenz*. Die erstere kommt dem unveränderten Körper als solchem zu, bez. sie entspricht der Umwandlung desselben in das Subchlorid, während die Thermoluminescenz mit der ihr eigenen Farbe bei der chemischen Umsetzung des Subchlorids auftritt.

2. Anorganische Körper, die sich unter den Kathodenstrahlen scheinbar nicht zersetzen.

In diese Gruppe gehören die meisten anorganischen Körper. Es sind darunter manche, die eine prachtvolle Luminescenz zeigen, wie das Bleisulfat, (intensiv violett), Quecksilberbromür (orange), Sidot'sche Blende (Schwefelzink) u. a.

Aus den Daten der Tab. II ergibt sich der Satz: *Im allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche. Das Säureradical ist nur von Einfluss auf die Intensität des Lichtes. Dass einzelne Salze desselben Metalles leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Cadmiumsalze, die Uransalze etc., von denen einige in Tab. III und IV zusammengestellt sind.*

1) Ein — bedeutet, dass die betreffende Erscheinung nicht zu beobachten war.

Tabelle II.¹⁾

Substanz	Fluoreszenzfarbe	Nachleuchten	Thermoluminescenz
Lithiumsulfat	schön blau	schwach	schwach bläulich
Kaliumsulfat	blau	etwas	ziemlich hell
Bariumsuperoxyd	schwach grünblau	—	—
Bariumchlorid	schwach violett	—	—
Bariumsulfat	—	—	schwach blau
Strontiumsulfat	„schwach „ rosa	etwas	etwas
Calciumfluorid (künstl.)	schwach blau	„	schwach blau
Calciumfluorid	blau	stark	hell
Calciumsulfat	röthlich	etwas	„
Magnesiumfluorid	rothgelb	„	„
Magnesiumsulfat	roth	„	roth
Kupferchlorid	grünlich	—	—
Kupferjodür	{ violett mit einzel-	—	—
Bleichlorid	nen rothen Stellen	—	—
Bleisulfat	bläulich weiss	—	—
Bleioxyd	prachtvoll blau	—	—
Quecksilberbromid	weiss	weiss	—
Quecksilberjodür	prachtvoll orange	—	—
Quecksilberchlorid	rothbraun	etwas	—
Quecksilberbromür	{ schwach orange	—	—
Quecksilbersulfat	anfangs nichts	—	—
Schwefelzink	nachher orange	—	—
Schwefelzink	gelb	ziemlich stark	—
(Sidot'sche Blende)	bläulich	—	Spur
Zinkoxyd	intensiv weisslich	sehr lange	stark grün
Zinksulfat (wasserfrei)	grün	—	schwach weiss
Cadmiumbromid	glänzend grün	—	weiss
Cadmiumjodid	hellweiss	lange	—
	weiss, schwach gelb	etwas	schwach
	blendend weiss	schwach	sehr intensiv
Cadmiumkaliumjodid	{ blau, bei kleinen	—	—
	Funkenstrecken,	—	—
	also schwachem Er-	—	—
	regen, grün	—	—
Cadmiumsulfat	intensiv gelb	sehr lange	—
Cadmiumfluorid	blau	grün	—
Wismuthoxyd	„	—	—
Arsenigsäureanhydrid	grün	etwas	—
Zinnoxid	hellweiss	—	—

1) Lässt man die Kathodenstrahlen längere Zeit auf einige der in Tab. II angeführten Substanzen einwirken, so zersetzen sie sich auch; es ist daher eine strenge Scheidung zwischen den Körpern in Tab. I und Tab. II, die wir hier aus Zweckmässigkeitsgründen gewählt haben, nicht durchzuführen.

Tabelle III.

Cadmiumsalze.

Dieselben leuchten weiss und gelb.

Substanz	Luminescenz	Nachleuchten	Thermoluminescenz
Cadmiumjodid	blendend weiss	schwach	etwas
Cadmiumsulfat	intensiv gelb	lange	intensiv gelb
Cadmiumbromid	weiss	etwas	—
Cadmiumoxyd	—	—	—
Cadmiumnitrat	—	—	—
Cadmiumcarbonat	—	—	—

Tabelle IV.

Uransalze.

Dieselben leuchten, wenn sie dies überhaupt thun, sowohl unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen wie unter demjenigen des Lichtes grün.

Substanz	K. L. ¹⁾	Ph. L. ²⁾	Substanz	K. L.	Ph. L.
Uranacetat	grün	grün	Uranoxalat	—	—
Uraninitrat	"	"	Uranborat	—	—
Uranalciumphosphat	"	"	Uranicitronat	—	—
Uransulfat	"	"	Uranoxydhydrat	—	—
Urantartrat	—	—			

Bei einzelnen Körpern konnte wohl eine Kathodoluminescenz aber keine Thermoluminescenz beobachtet werden, trotzdem nahe verwandte sie zeigen. Durch besonders günstige Versuchsanordnungen, wenn wir z. B. die Empfindlichkeit unserer Augen durch längeres Verweilen im Dunkeln gesteigert oder wenn wir die Substanzen noch länger und unter öfterem Umrühren den Kathodenstrahlen ausgesetzt hätten, hätten wir sicherlich manchmal auch dort ein Leuchten wahrnehmen können, wo wir bisher nichts beobachtet haben. Es darf darum nicht ohne weiteres geschlossen werden, dass in denjenigen Fällen, wo keine Thermoluminescenz auftrat, auch keine chemischen Veränderungen durch die Kathodenstrahlen hervorgerufen worden sind.

1) K. L. = Kathodoluminescenz.

2) Ph. L. = Photoluminescenz.

3. Körper, die keine Luminescenz zeigen.

Ein Leuchten konnte nicht beobachtet werden beim Natriumhydrat, phosphorsaurem Natrium, chlorsaurem Kalium, überchlorsaurem Kalium, übermangansaurem Kalium, Ferrocyan-kalium, schwefelsaurem Ammonium, Fluorammonium, Chlorcalcium, phosphorsaurem Calcium, Bariumoxyd, chromsaurem Barium, Bleioxyd, salpetersaurem Blei, chromsaurem Blei, chlorsaurem Kobalt, salpetersaurem und kohlen-saurem Didym, Kupfersulfür, Borsäure, Cadmiumoxyd, kohlen-saurem Cadmium, salpetersaurem Cadmium, Quecksilbersulfid (schwarz und roth), Quecksilberoxyd (roth und gelb) etc.

II. Feste Lösungen.

Eine ausnehmend schöne Kathodo- oder Thermoluminescenz zeigt sowohl der Farbe wie der Intensität nach eine Reihe fester Körper, welche eine Spur einer zweiten Substanz innig eingeschlossen enthalten. Wir fassen dieselben als „feste Lösungen“ im Sinne von van't Hoff¹⁾ auf; dabei ist die in grösserer Menge vorhandene Substanz als Lösungsmittel, die in kleinerer Menge als gelöster Körper zu betrachten.²⁾

1) van't Hoff, Ztschr. f. physik. Chem. 5. p. 322. 1890.

2) Vgl. unsere erste Abhandlung Wied. Ann. 54. p. 604. 1895. Die Darstellung der hierher gehörigen Substanzen haben wir in unserer ersten Abhandlung ausführlich beschrieben; wir erwähnen daher nur kurz, dass wenn das „feste Lösungsmittel“ und der zu „lösende Körper“ in Wasser löslich waren, man beide in dem gewünschten Verhältnis in Wasser löste und das Ganze zur Trockene eindampfte. War das Lösungsmittel in Wasser unlöslich, so wurde ein lösliches Salz des betreffenden Metalls bei Gegenwart des aufzunehmenden Körpers durch das Reagenz, das den unlöslichen Niederschlag bildet, ausgefällt. So wurde z. B. Calciumsulfat, das eine geringe Menge Mangansulfat enthielt, durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mit verdünnter Schwefelsäure, in der eine geringe Menge Mangansulfat gelöst war, erhalten.

Den Gehalt des Lösungsmittels an der gelösten Substanz haben wir nur in den Fällen ermittelt, wo es für die Versuche oder ihre Erklärung wichtig schien. Da wo die Concentration unbekannt ist, setzen wir durchweg, wie in unserer ersten Abhandlung, vor das chemische Zeichen der gelösten Substanz ein „x“ oder „y“, wo „x“ oder „y“ einen kleinen Bruch darstellt. So bedeutet z. B. $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ Calciumsulfat, das eine kleine Menge Mangansulfat gelöst enthält.

1. fester
Lösung
die s
haben
Nach
zeigen
durch
erfahr
mit M

Su
CaSO₄
CaSO₄ +
SrSO₄ +
SrSO₄ +
BaSO₄
BaSO₄ +
MgSO₄
MgSO₄ +
ZnSO₄
ZnSO₄ +
Na₂SO₄
Na₂SO₄ +
CdSO₄
CdSO₄ +
CaFl₂
CaFl₂ +
Theil
dem
I
gestel
Lösun
ZnSO₄

Anr

1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe.

Eine Reihe von Beispielen, an denen der Einfluss des festen Lösungsmittels auf die Luminescenzfarbe der „festen Lösungen“ erkannt werden kann, enthält die folgende Tabelle, die sich auf Lösungen von Mangansulfat bezieht. In derselben haben wir gleichzeitig die Kathodo-, Thermoluminescenz- und Nachleuchtfarbe der reinen Lösungsmittel angegeben, um zu zeigen, welche starke Veränderungen die Eigenschaften derselben durch Hinzufügung von geringen Mengen einer zweiten Substanz erfahren. Ein anderes sehr schlagendes Beispiel bildet CaFl_2 mit MnFl_2 -Zusatz.

Tabelle V.

Substanz	Temp. des Trocknens	Kathodoluminescenz	Nachleuchten	Thermoluminescenz
CaSO_4	180°	schwach gelbröthlich	—	—
$\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	180	intensiv grün	stark grün	intensiv grün
SrSO_4	150	nichts	—	—
$\text{SrSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	150	hellröthlich	etwas	etwas
BaSO_4	150	schwach dunkelviolet	—	—
$\text{BaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	150	dunkelblau	schwach	sehr schwach
MgSO_4	200	roth	etwas	schwach
$\text{MgSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	200	intensiv dunkelroth	lange	intensiv roth
ZnSO_4	200	hell weiss	lange	weiss
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	200	intensiv roth	sehr lange	sehr stark roth
Na_2SO_4	200	bläulich	schwach	hell
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\% \text{MnSO}_4$	200	intensiv bräunlich gelb	stark	hellgelb
CaSO_4	200	gelb	lange	hellgelb
$\text{CaSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	200	intensiv gelb	sehr lange	intensiv gelb
CaFl_2	200	schwach bläulich	sehr schwach	schwach
$\text{CaFl}_2 + x \text{MnFl}_2$ (zum Theil zersetzt)	200	intensiv grün	lange	intensiv grün

Aus der Tabelle ergibt sich:

Die Luminescenzfarbe ist in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängig.

Besonders charakteristisch ist das in der Tabelle zusammengestellte Verhalten des Mangansulfats in den verschiedenen Lösungsmitteln. In CaSO_4 ist die Luminescenzfarbe grün, in ZnSO_4 roth, in SrSO_4 hellröthlich, in Na_2SO_4 bräunlich-gelb etc.

Die Erscheinung lässt sich mit der *Aenderung der Absorptionsspectra* und der *Fluoreszenzfarbe* in verschiedenen Lösungsmitteln unter dem Einfluss des Lichtes zusammenstellen. Erstere sind ja z. B. beim Jod ausnehmend verschieden, letztere ändern sich ebenfalls bei verschiedenen organischen Substanzen nicht unbedeutend.¹⁾

Weitere Beispiele für den Einfluss des Lösungsmittels auf die Lumineszenzfarbe liefern die im Nachfolgenden mitgetheilten kurzen Angaben:

Bariumsulfat als Lösungsmittel: Die festen Lösungen der Sulfate von Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Co in BaSO_4 leuchteten schwach violett oder blau, wie das reine BaSO_4 . Bei einigen Präparaten war die Thermoluminescenz gering, bei den meisten überhaupt nicht wahrzunehmen.

Strontiumsulfat als Lösungsmittel. SrSO_4 mit den Sulfaten von Mn, Zn, Ni, Cu, Cr leuchteten schwach blau. Das reine SrSO_4 zeigte nichts.

Calciumsulfat als Lösungsmittel: Mit Ausnahme der festen Lösung von $\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$, das prachtvoll grün luminescirt, leuchteten die Präparate von CaSO_4 mit Cr, Fe, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Li meist schwach rötlich, während das reine CaSO_4 eine schwach gelbliche Farbe zeigte.

Magnesiumsulfat als Lösungsmittel: MgSO_4 (roth), $\text{MgSO}_4 + 1\% \text{CdSO}_4$ ²⁾ (intensiv gelb), das Nachleuchten und Thermoluminescenz war ebenfalls intensiv gelb. $\text{MgSO}_4 + x\text{MnSO}_4$ (intensiv roth, vgl. Tab. V), $\text{MgSO}_4 + 1 \text{ Proc. NiSO}_4$, $\text{MgSO}_4 + 1 \text{ Proc. CuSO}_4$, $\text{MgSO}_4 + 1 \text{ Proc. CoSO}_4$ (schwach weiss oder gelblich).

Zinksulfat als Lösungsmittel: ZnSO_4 intensiv weiss, $\text{ZnSO}_4 + 1 \text{ Proc. CdSO}_4$ (intensiv blau, Nachleuchten und Thermoluminescenz schwach). $\text{ZnSO}_4 + 1 \text{ Proc. CuSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 + 1 \text{ Proc. FeSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 + 1 \text{ Proc. NiSO}_4$ leuchteten nicht.

1) Vgl. u. a. O. Knoblauch, Wied. Ann. 54. p. 193. 1895.

2) Wurde das durch die Kathodenstrahlen belichtete Salz in heisses Wasser geworfen, so trat ein helles, intensivgelbes Licht auf.

Aluminiumoxyd als Lösungsmittel vgl. Tab. VI.

Strontiumcarbonat¹⁾ als Lösungsmittel.

Substanz	Temp.	Fluorescenzfarbe	Th. L.	Nachleuchten
SrCO ₃ + CuCO ₃	100°	weisslich hellblau	sehr schwach	etwas
SrCO ₃ + CuCO ₃	Rgl. ²⁾	dunkelblau	etwas stärker	länger
SrCO ₃ + MnCO ₃	100	röthlich	—	schwach
SrCO ₃ + MnCO ₃	Rgl.	bläulich	—	etwas
SrCO ₃ + Uran	100	grünlich	—	—
	Rgl.	gelb	stark grün	stark grün

Calciumcarbonat als Lösungsmittel.

Substanz	Temp.	Fluorescenzfarbe	Nachleuchten	Th. L.
CaCO ₃ + CuCO ₃	100°	schwach roth	kaum	schwach
	Rgl. ²⁾	" "	" "	" "
CaCO ₃ + MnCO ₃	110	intensiv gelb	sehr stark	sehr stark
	Rgl.	braungelb orange	" "	" "
CaCO ₃ + Uran	100	röthlich	ziemlich lange	ziemlich stark
	Rgl.	röthlich gelb	länger	" "
Nat. Marmor		prachtvoll roth	stark	intensiv roth
Eierschalen		" "	" "	" "

Gläser. Untersucht wurde eine grosse Anzahl derselben, sie luminesciren meist grüngelb, bläulich, röthlich, oder weiss. Die meisten leuchten auch nach und thermoluminesciren.

Da die Gläser meist Lösungen mehrerer Substanzen in mehreren Lösungsmitteln bilden, so liegen hier die Verhältnisse sehr complicirt; wir sehen daher von genaueren Angaben ab (vgl. übrigens Wied. Ann. 38. p. 488. 1889).

1) Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde z. B. Calciumchlorid mit Kupfernitrat vermischt, sodass beim Ausfällen mit kohlensaurem Natrium auf 99 Proc. SrCO₃, 1 Proc. CuCO₃ entstand. Das kohlensaure Kupfer scheidet sich zum Theil neben dem Calciumcarbonat aus; gleichzeitig durchdringen sich aber beide Substanzen so innig, dass auch hier „feste Lösungen“ entstehen. Glüht man die so dargestellten Verbindungen, so zersetzen sich die kohlensauen Salze des Kupfers, Mangans und Urans, während das Strontiumcarbonat zum grössten Theil unverändert bleibt. Durch das starke Erhitzen wird aber entsprechend den Versuchen von Spring (vgl. unsere vorige Arbeit p. 615) bewirkt, dass das Kupferoxyd etc. in das Strontiumcarbonat diffundirt, und daher von demselben gelöst wird.

2) Rgl. bedeutet Rothgluth.

2. Einfluss des Erhitzens der Substanzen bei der Darstellung auf die Farbe des ausgesandten Lichtes.

Ein Erhitzen der Substanzen vor der Untersuchung wirkt in doppelter Weise:

1. Durch das Erhitzen werden die Substanzen im Allgemeinen dichter, bez. in andere Modificationen übergeführt oder
2. chemisch verändert.

In beiden Fällen kann die Farbe des Leuchtens durch das Erhitzen wesentlich verändert werden.

1. Aenderung der Lumineszenzfarbe infolge von *physikalischen* Veränderungen.

Als Beispiel für den ersten Fall führen wir das Strontiumsulfat an. Dasselbe ist bei 100° getrocknet wasserfrei; es kathodoluminescirt schwach rosa, nach kurzem Erhitzen auf 800° traten einige blaue Stellen auf, nach anhaltendem Glühen leuchtete das ganze Präparat blau. Die Erscheinung erklärt sich, wenn man bedenkt, dass durch das Erhitzen das Strontiumsulfat dichter wird, also in eine andere physikalische Modification übergeht.

Aehnliche Unterschiede zeigen noch manche andere Substanzen im *geglühten* und *ungeglühten* Zustand: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x\text{MnSO}_4$ ungeglüht luminescirt rothorange, geglüht mehr gelborange, $\text{ZnSO}_4 + 1 \text{ Proc. MnSO}_4$ ungeglüht gelbroth, geglüht roth, $\text{MgSO}_4 + 1 \text{ Proc. MnSO}_4$ ungeglüht gelblichroth, geglüht dunkelroth. Es lässt sich daher mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass, wo nach Erhitzen der Präparate, ohne dass dabei chemische Veränderungen in dem Molecül eintreten, die Kathodolumineszenzfarbe eine andere wird, dort sicherlich physikalische Umänderungen stattgefunden haben. Dieser Satz gilt jedoch nicht umgekehrt, denn wir haben zahlreiche Beispiele dafür gefunden, dass trotz längerem Erhitzen auf höhere Temperatur und damit vermehrter Dichte keine Farbenänderung eintrat.

2. Aenderung der Lumineszenzfarbe infolge *chemischer* Veränderungen. Beispiele für den zweiten Fall liefern:

a) Einige wasserhaltige Salze. Cadmiumsulfat, gelinde getrocknet, sodass es noch etwas Wasser einschliesst, kathodoluminescirt schwach rosa; sobald alles Wasser vertrieben ist, leuchtet das Präparat prachtvoll gelb.

b) Andere Beispiele lassen sich auch aus der Gruppe der festen Lösungen entnehmen.

$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + x\text{MnSO}_4$ z. B. kathodoluminesciert schwach rosa, nach gelindem Erhitzen bis der Wassergehalt vertrieben ist, tritt die prachtvolle grüne Farbe auf, die wir schon mehrfach beschrieben haben.

3. Weitere Beispiele für den Einfluss des Erhitzens, wo wahrscheinlich beide Ursachen zusammenwirken, sind in der Tab. VI für das Aluminium zusammengestellt.

Tabelle VI.

Substanz	Temp.	K. L.	Nl.	Th. L.
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	200° Rgl.	— gelb mit rothen und grünen Stellen	— —	— ja
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	200 Rgl.	— gelb mit rothen und grünen Stellen, etwas dunkler als das vorige Präparat	— schwach	— ja
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,01\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	200 Rgl.	— roth mit grünen Pünktchen	— schwach	— ja
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	200 Rgl.	— —	— —	— ja
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,01\%$	200 u. Rgl. 200 u. Rgl. Rgl.	— — roth mit grünen Stellen	— — schwach	— — etwas
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{CuO}$	200 Rgl.	grün hellblau	schwach "	— etwas
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{CuO}$	200 Rgl.	schwach grün grün mit rothen und blauen Stellen	— —	— —
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,01\% \text{CuO}$	200 Rgl.	grünlich roth	— schwach	— ja
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Mn}_2\text{O}_3$	Rgl.	roth mit grünen Stellen	"	hellroth
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Mn}_2\text{O}_3$	200 Rgl.	schwach röthlich gelb, roth und grün intensiv	— stark und lange	— gelb
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Mn}_2\text{O}_3$	200 Rgl.	ziemlich homogen roth gelbgrün	— sehr stark und lange	— gelb
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1\% \text{Mn}_2\text{O}_3$	200 Rgl.	schwach gelb gelb	— lange	— gelb

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, haben wir es hier nicht mit einheitlichen Körpern zu thun. Die Farbe

hängt zum grössten Theil von der Temperatur und der Dauer des Glühens ab. Beim langen Erhitzen verlieren z. B. die Mangan enthaltenden Aluminiumoxyde die rothen Stellen, sie kathodoluminesciren nur grün und gelb. Die Präparate werden viel homogener, was entsprechend den Versuchen von Spring¹⁾ theils davon herrührt, dass die beiden Substanzen ineinander diffundiren und so eine einheitliche „feste Lösung“ bilden, theils seinen Grund darin hat, dass die Hydratwasser enthaltenden Moleküle dasselbe verlieren, also chemisch verändert werden.

3. Einfluss des Erhitzens der Präparate auf das Nachleuchten.

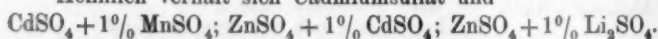
Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Diese Regel gilt ausnahmslos.

Von den vielen hierhingehörigen Beispielen führen wir die folgenden an.

Tabelle VII.

Substanz	Temp.	K. L.	Nl.	Th. L.
Zinksulfat	130°	schwach weiss	Spur	—
	200	heller weiss	stärker	weisslich
	Rgl.	sehr hell weiss	stärk. als die vorhergeb.	sehr hell
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	100	prachtvoll roth sehr intensiv	sehr schwach	kaum wahrzunehmen
	200	prachtvoll roth sehr intensiv	„ „	kaum wahrzunehmen
	400	prachtvoll roth sehr intensiv	stark	stark
	Rgl.	prachtvoll roth sehr intensiv	sehr stark	sehr stark
	200	intensiv grün	etwas	grün
	400	„ „	stark	intensiv grün
$\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$	Rgl.	„ „	sehr lang	„ „

Aehnlich verhält sich Cadmiumsulfat und



Dass das stärker erhitzte Präparat länger nachleuchtet als das nicht so stark geglühte, erkennt man am besten, wenn man das geglühte zuerst erregt und darauf das nicht geglühte. Im ersten Augenblick ist natürlich dann das nicht geglühte

1) Spring, Ztschr. f. physik. Ch. 15, p. 65. 1891.

2) Noch wasserhaltig, darf daher zum Vergleich nicht herangezogen werden.

weit heller als das geglühte, sehr bald tritt aber das umgekehrte ein. Nach einiger Zeit erlischt das ungeglühte vollständig, während das geglühte noch lange leuchtet.

4. Einfluss der Concentration der festen Lösungen auf die Luminescenz.

Besonders eingehend haben wir das Mangansulfat, in Calcium- und Zinksulfat gelöst, untersucht. Da bei der Darstellung von $\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$ nach den oben angegebenen Methoden (Fällen von CaCl_2 mit Mangansulfat-haltiger verdünnter Schwefelsäure) nicht genau bestimmt werden konnte, wie viel Mangansalz in das Calciumsulfat eingedrungen war, so haben wir zu diesen Versuchen gebrannten Gyps mit einer Lösung des Mangansulfats von genau bekannter Concentration übergossen. Der Gyps erhärtet nach kurzer Zeit und schliesst gleichzeitig die MnSO_4 -Moleküle ein, bildet also eine feste Lösung. Durch gelindes Erhitzen wurde hierauf das Wasser vertrieben.

Die folgenden Beobachtungen sollen den Einfluss der Concentration auf die Luminescenzhelligkeit verfolgen.

Tabelle VIII.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
10 g $\text{CaSO}_4 + 0,0002$ g MnSO_4	s. schwach grün	schwach grün	schwach
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,002$ „ MnSO_4	grün	grün	etwas
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,005$ „ MnSO_4	intensiv grün	intensiv	intensiv
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,04$ „ MnSO_4	„ „	„	„
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,08$ „ MnSO_4	„ „	„	„
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,12$ „ MnSO_4	„ „	„	„
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,2$ „ MnSO_4	„ „	„	„
10 „ $\text{CaSO}_4 + 0,4$ „ MnSO_4	„ „	„	„

Bei den letzteren 6 Präparaten war kaum ein Unterschied in der Intensität des Fluoreszenzlichtes und der Thermoluminescenz wahrzunehmen.

Sucht man noch mehr Mangansulfat in das Calciumsulfat zu betten, so sind die Präparate schwer homogen zu bekommen. Immerhin erkennt man aus der obigen Tabelle, dass trotzdem die Concentration des Mangansulfats um das 80fache zunimmt, die Luminescenzintensität fast dieselbe bleibt.

Weitere Beispiele für den Einfluss der Concentration enthält die folgende Tabelle.

Tabelle IX.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
ZnSO ₄	schw. weisslich	schwach	schwach
10 g ZnSO ₄ + 0,02 g MnSO ₄	" röthlich	röthlich u. weiss	röthlich u. weiss
10 " ZnSO ₄ + 0,1 " MnSO ₄	roth	roth	röthlich
10 " ZnSO ₄ + 0,2 " MnSO ₄	intensiv roth	"	"
10 " ZnSO ₄ + 1 " MnSO ₄			
10 " ZnSO ₄ + 2 " MnSO ₄			
10 " ZnSO ₄ + 5 " MnSO ₄			

Zwischen den letzten 4 Präparaten war kaum ein Unterschied wahrzunehmen.

Da bei den in der vorletzten Tabelle angeführten Körpern die Intensität dieselbe blieb, trotzdem die Concentration um das 80fache zunahm, so lässt sich hieraus entnehmen, dass die Luminescenzhelligkeit von festen Lösungen in sehr geringem Maasse von der Concentration abhängig ist.

Die Verhältnisse bei der Kathodoluminescenz von festen Lösungen liegen anders als bei der Photoluminescenz, da man hierbei berücksichtigen muss, dass durch die Kathodenstrahlen stets nur die oberflächlichste Schicht zum Leuchten erregt wird.

5. Versuche bei hohen Temperaturen bis ca. 500°.

Für die Fluorescenz von reinen Körpern sowie von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen geht aus den Untersuchungen von E. Wiedemann¹⁾, Ramsay²⁾, Dewar³⁾ u. A. hervor, dass manche fluorescirende Körper selbst über der kritischen Temperatur fluoresciren, im allgemeinen ist jedoch diese Eigenschaft bei niederen Temperaturen verbreiteter als bei höheren.

Auch über die Photoluminescenz von festen Körpern bei verschiedenen Temperaturen liegen einzelne Angaben von E. Wiedemann⁴⁾ vor.

Da die betreffenden Resultate bisher in den Annalen noch nicht veröffentlicht sind, so mögen sie hier folgen.

a) Verhalten von Gelatine, die mit Eosin gefärbt ist. Setzt man zu wässriger Gelatinelösung ein paar Tropfen

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 41. p. 301. 1890.

2) W. Ramsay u. E. Young, Chem. News 53. p. 205. 1886.

3) Dewar, Chem. News 70. p. 252. 1894.

4) E. Wiedemann, Eder's Jahrbuch 1892. p. 208, 209.

Eosinlösung und lässt die Lösung eintrocknen, so erhält man schön fluorescirende Platten, die im Phosphoroskop relativ lange und hell nachleuchten. Eine solche Platte wurde im Phosphoroskop in passender Weise erwärmt. Dabei zeigte sich, dass die Helligkeit des Nachleuchtens mit der Temperatur schnell abnahm, und bei 140° fast vollkommen verschwand. Das Fluorescenzlicht beim directen Beobachten, während erregendes Licht das Blättchen traf, war bei 140° etwa ebenso hell wie bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit zunehmender Temperatur nimmt also bei dem Eosin das Abklingen des Lichtes schnell zu, während der Antheil des auffallenden Lichtes, der in Fluorescenzlicht umgewandelt wird, sich nicht sehr ändert.

b) Verhalten des *Glases*. Ein Stück weichen Glases wurde im Phosphoroskop allmählich erhitzt. Die Phosphorescenz verschwand bei ca. 180° . Dasselbe Stück Glas wurde schwachen Kathodenstrahlen ausgesetzt, es leuchtet bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft grün. Bei 200° ist das grüne Licht vollkommen verschwunden. Das Glas leuchtet jetzt bläulich, in derselben Farbe wie hartes Glas. Bei ca. 200° wird bekanntlich das Glas leitend und damit auch schwach plastisch; dann muss aber, wie frühere Versuche an verschiedenen concentrirten Lösungen von Eosin in Gelatine gezeigt hatten, das Abklingen der Helligkeit weit schneller erfolgen, als bei vollkommen starrem Glase. Das Auftreten des blauen Lichtes bei hohen Temperaturen erklärt sich daraus, dass jedes Glas ein Gemisch ist. Bei niedriger Temperatur ist die grüne Fluorescenz des leichter erweichenden so hell, dass die bläuliche der schwerer schmelzenden Bestandtheile nicht wahrzunehmen ist. Bei hohen Temperaturen tritt bei schwacher Erregung die erstere vollkommen zurück und nur die letztere bleibt übrig.

c) Verhalten der *Balmain'schen Leuchtfarbe* und der *Kreide*. Versuche an Balmain'scher Leuchtfarbe und an Kreide ergaben, dass auch für diese Körper die Helligkeit bei höheren Temperaturen schneller abklingt, als bei niedrigeren, obgleich bis zu einem gewissen Grade die Lichtemission mit der Temperatur sich erhöht.

Um die *Luminescenz von festen Lösungen bei höheren Temperaturen* zu untersuchen, musste der von uns früher be-

nutzte Apparat etwas geändert werden, da schon bei 150° das Glas anfängt zu leiten und dadurch eine Ausbildung von Kathodenstrahlen an der Berührungsstelle von Metall und Glas unmöglich wird.

In ein 40 cm langes und 2 cm weites Rohr wurde an dem einen Ende die positive Electrode *A* eingekittet, dieselbe bestand aus einer an einem längeren Draht angelötheten Kupferplatte. An dem anderen Ende besass das Rohr einen Schliff *S*, in den ein *T*-Stück genau passte. In dieses *T*-Stück war ein

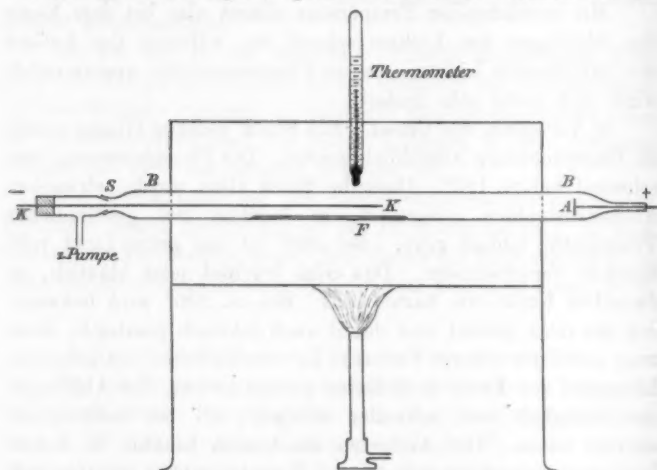


Fig. 1.

längerer Draht *K K* mit Siegellack befestigt; das seitliche Ansatzstück führte zur Pumpe. Die zu untersuchende Substanz *F* wurde unter dem Draht *K K* auf dem Boden des Rohres ausgebreitet, *A* unter Einschaltung einer Funkenstrecke mit dem positiven, *K* mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden.

Von dem Draht *K K* gehen nach allen Seiten Kathodenstrahlen aus, welche die zu untersuchenden Substanzen zum lebhaften Leuchten brachten.

Erhitzt wurde das Rohr in einem Luftbade, welches aus einem an beiden Seiten mit Oeffnungen versehenen Blechkasten bestand. In dem Deckel des Blechkastens befand sich

zur Beobachtung der Substanzen ein länglicher, mit Glimmer bedeckter Spalt.

Die Hauptergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt.

Sido'sche Blende: ZnS zeigte bis 400° kaum ein Nachlassen der Luminescenzhelligkeit; die Farbe wurde vielleicht etwas gelber und weniger gelbgrün, als in der Kälte. Dagegen hörte bei ca. 200° das Nachleuchten auf.

Balmain'sche Leuchtfarbe luminescirt blau und zeigt bis gegen 250° Nachleuchten, von 250° an wird die Farbe immer weisser und weisser, sodass es schwer ist zu entscheiden, ob die Substanz luminescirt oder die Farbe nur von diffus reflectirtem Licht herrührt.

$\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$. Die grüne Farbe wurde bei Steigerung der Temperatur immer intensiver. Bei ca. 300° hörte das Nachleuchten auf. Trotzdem die Substanz bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurde, trat kein Nachlassen der Luminescenz auf.

CdSO_4 (geglüht). Bis 400° war kein Nachlassen der prachtvollen gelben Luminescenzfarbe zu beobachten, vielleicht wurde die Farbe etwas grünlich. Das Nachleuchten hörte bei gegen ca. 200° auf.

$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$. Die intensiv rothe Luminescenz wurde beim starken Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder roth. Das Nachleuchten bleibt bis gegen 200° bestehen.

Glas (gewöhnliches pulverisirt) unter den hier verwendeten starken Kathodenstrahlen leuchtete bis 300° noch sehr hell; das Nachleuchten hörte bei ca. 200° auf.

$\text{MgSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ leuchtet bis gegen 180° nach, die rothe Luminescenzfarbe wird bei höherer Temperatur etwas gelber. Das Leuchten war, trotzdem die Substanz mit direct unter das Rohr gestellter Flamme stark erhitzt wurde, kaum zum Verschwinden zu bringen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor:

1. die Luminescenz bleibt selbst bei den höchsten erreichten Temperaturen erhalten,
2. das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temperaturen,
3. die Farbe ändert sich meist so, dass zu den bei den niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höheren Tem-

peraturen brechbarere hinzutreten, vgl. $MgSO_4 + xMnSO_4$, $ZnSO_4 + xMnSO_4$ (vgl. unten, Versuche bei niederen Temperaturen).

Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängen der Chemiluminescenz wäre also ähnlich demjenigen auf die Wellenlängen eines in gewöhnlicher Weise glühenden Körpers; auch bei letzterem verschiebt sich das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach dem Violett.

6. Versuche bei niederen Temperaturen (ca. -80°).

Zum Studium der Luminescenz bei sehr niedrigen Temperaturen diene der folgende Apparat, der im Princip dem in der vorigen Abhandlung p. 608 beschriebenen entspricht. In ein 20 cm langes und 2 cm weites Glasrohr RR , das an seinem einen Ende zugeschmolzen, an seinem anderen Ende durch den eingeschlifenen und durchbohrten Glasstöpsel S verschlossen war, wurde ein in 8 Abtheilungen getheilter Messingkasten L ge-

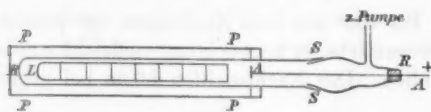


Fig. 2.

schoben. In dem letzteren befanden sich die zu untersuchenden Stoffe. An den Stöpsel war ein Glasrohr mit einem T -Stück angeschmolzen, welches zur Luftpumpe und zu einem zweiten ähnlichen Glasrohr führte, in welchem sich dieselben Substanzen befanden. Das ganze Rohr R wurde durch einen Kork in einem kleinen Messingkasten PP befestigt, in den ein Gemenge von flüssiger Kohlensäure und Aether gebracht wurde ¹⁾. Die Erregung der Substanzen durch Kathodenstrahlen geschah in genau der gleichen Weise wie bei unserem ursprünglichen Apparat ²⁾ durch einen Kupferdraht, der sich an einem isolirenden Griff auf einem isolirten mit einer Klemmschraube versehenen Metallstab verschieben liess. Die Anode bildete ein mit einer Platte versehener Metallstab AA im Innern des Rohres.

1) Während bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur die electrischen Entladungen den Aether leicht entzünden, ist dies bei -80° nur sehr selten der Fall; die etwa entstehende Flamme konnte stets leicht erstickt werden.

2) Wied. Ann. 54. p. 609. 1895.

Sobald die in das Glasrohr gebrachten Substanzen die Temperatur von ca. -80° angenommen hatten, wurden die Präparate in beiden Röhren gleichzeitig erregt.

Zur Prüfung auf Thermoluminescenz wurde das Glasrohr aus dem Gemenge von flüssiger Kohlensäure und Aether herausgenommen, sodass seine Temperatur langsam bis zu der der Umgebung anstieg. Da dies gewöhnlich nicht ausreichte, um eine starke Thermoluminescenz hervorzurufen, so wurde der Messingkasten *L* mit den Substanzen über einem Bunsenbrenner gelinde erwärmt.

Ueber die wesentlichsten Resultate gibt die nachfolgende Tabelle (p. 222) Auskunft.

Aus den Versuchen bei hohen und tiefen Temperaturen ergibt sich: *Bei niederen Temperaturen ist die Luminescenzintensität grösser.*

In Bezug auf die Luminescenzfarbe lassen sich dagegen durchgreifende Regelmässigkeiten nicht aufstellen. Die Regel, welche wir aus dem Verhalten des Körpers zwischen 0° und 500° abgeleitet hatten, dass die Farbe sich meist so ändert, dass zu vorhandenen Strahlen noch brechbarere hinzutreten, hat jedenfalls nur beschränkte Gültigkeit. Sie versagt z. B. bei der Balmain'schen Leuchtfarbe und Sidot'schen Blende, die bei -80° dunkelblau, bez. grün, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen weiss sind. In diesen Fällen ist bei niedrigen Temperaturen das Luminescenzlicht mehr nach dem violetten Ende des Spectrums verschoben. Die Regel versagt, wie zu erwarten war, auch dort, wo eine chemische Zersetzung der Präparate eintritt. Chlorblei leuchtet z. B. bei -80° bläulich, bei $+20^{\circ}$ mehr grünlich, während Bromblei bei -80° gelblich weiss, bei $+20^{\circ}$ mehr grünlich erscheint.

In Bezug auf das Nachleuchten lässt sich dagegen der Satz aufstellen: *Sämmtliche Präparate leuchten in der Kälte länger nach als bei gewöhnlicher Temperatur.*

Dies Ergebniss stimmt mit dem bei höheren Temperaturen gefundenen überein (p. 219); auch dort war das Nachleuchten um so kürzer, je höher die Temperatur war.

Das $\text{CaCl}_2 + x\text{MnCl}_2$ bildet scheinbar eine Ausnahme von dieser Regel. Das Manganchlorid zerfällt aber sehr leicht und verwandelt sich schon beim Eindampfen, wir haben es daher hier nicht mit einer einheitlichen Substanz zu thun.

7. Temperaturen, bis zu denen die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben.

Um ein, wenn auch nur angenähertes Urtheil über die Beständigkeit der durch die Kathodenstrahlen in unseren Substanzen erzeugten Modificationen zu gewinnen, wurden einige derselben nach der Bestrahlung $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf eine erhöhte Temperatur t gebracht und dann auf Thermoluminescenz (Th) untersucht. Die Resultate der Versuche gibt folgende Zusammenstellung:

$\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	$t = 50^\circ \text{ Th. hell}$	$t = 120^\circ \text{ Th. vernichtet}$
CdSO_4	$t = 120^\circ \text{ Th. sehr hell}$	$t = 190^\circ \text{ Th. sehr schwach}$
$\text{MgSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	$t = 100^\circ \text{ Th. hell}$	$t = 200^\circ \text{ Th. spurenweise}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + x \text{MnSO}_4$	$t = 100^\circ \text{ Th. sehr hell}$	$t = 190^\circ \text{ Th. schwach}$
Phosphorit (natürlicher)	$t = 100^\circ \text{ Th. sehr hell}$	$t = 190^\circ \text{ Th. sehr hell.}$

Die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen entstandenen neuen Anordnungen der Molecüle, die beim Erhitzen die Thermoluminescenz bedingen, sind also zum Theil recht stabile.

Wurde der Phosphorit nach starkem Erhitzen durch die Entladungsstrahlen (vom Funken vgl. p. 224) erregt, so thermoluminescirte er nach dem Erhitzen auf 100° hell, nach dem auf 200° nur spurenweise. Diese Versuche am Phosphorit und ähnliche am Flussspath zeigen, dass die Bildung derselben in der Natur nicht bei niederen Temperaturen, etwa unter 100° , stattgefunden haben muss.

8. Wirkung infrarother Strahlen auf die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen etc. entstandenen Substanzen.

Durch theoretische Betrachtungen veranlasst haben wir untersucht, ob die durch Kathoden-, Licht- oder Entladungsstrahlen so modificirten Substanzen, dass sie thermoluminesciren, diese Eigenschaft unter dem Einfluss infrarother Strahlen verlieren.

Die Auslöschung des Phosphorescenzlichtes durch infrarother Strahlen ist für Sidot'sche Blende, die Sulfide etc. der Erdalkalimetalle bekannt; davon, dass die ihnen eigene Thermoluminescenz verschwindet, haben wir uns erneut durch Versuche überzeugt.

Schon bei diesen durch das Licht immerhin nur schwach erregbaren Substanzen, bei denen nur eine Umwandlung zu relativ wenig stabilen Körpern stattfindet, bedarf es ziemlich

langer Zeit, bis Sonnenstrahlen, die nicht durch eine Linse auf sie concentrirt sind, die Lichtemission vernichtet haben. Bei den von uns untersuchten Substanzen mit sehr stabilen Umwandlungsprodukten wäre eine Wirkung des Infraroth erst nach tagelanger Einwirkung merkbar gewesen.

Die *Entladungsstrahlen*, eigenthümliche Bewegungen, die von electrischen Entladungen, Funken etc., ausgesandt werden (vgl. p. 236), besitzen eine den *Kathodenstrahlen* analoge Wirkung auf unsere Substanzen; sie ist aber viel schwächer und lässt sich in beliebiger Weise abstufen, durch die Zeit der Einwirkung, die Art des Funkens (mit und ohne Flasche), die Grösse der Funkenstrecke, den Abstand des Funkens von der Substanz u. a. m.

Zur Erregung wurden die Substanzen auf (1 mm) dicken, $5 \times 5 \text{ cm}^2$ grossen Kupferplatten ausgebreitet und der Bestrahlung durch den Funken ausgesetzt. Zur Beobachtung auf die Thermoluminescenz wurden diese kleinen Kupferplatten auf eine durch untergesetzte Brenner stark erhitze 5 mm dicke, $15 \times 15 \text{ cm}^2$ grosse Kupferplatte geschoben; dann nahm die ganze Substanz fast gleichzeitig die hohe Temperatur an und leuchtete nach gleichmässiger Erregung auch auf ihrer ganzen Oberfläche gleichmässig hell.

Die Untersuchung von $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ ergab zunächst, dass eine auch nur wenige Minuten anhaltende Belichtung mit *Sonnenlicht* die Fähigkeit zu thermoluminesciren vernichtete. Der Nachweis, dass sicher *nicht* die *Wärmewirkung* der Sonnenstrahlen hier wirkte, wurde durch folgende Versuche erbracht:

Auf die Substanz wurde ein rhombisches, glänzendes und ein rechteckiges, geschwärztes, ganz dünnes Kupferblech fest aufgelegt. Nach der Bestrahlung durch die Sonne hoben sich beim Erhitzen an den beiden bedeckt gewesenen Stellen gleich helle Figuren von dem fast schwarzen Hintergrunde ab. Die Erwärmung war unter dem geschwärzten Metallblech viel höher als unter dem nicht geschwärzten, trotzdem war kein Unterschied in der von ihnen ausgeübten Schutzwirkung zu erkennen.

Dieselben Resultate, wie mit Sonnenlicht, ergaben sich mit *electrischem Licht*, das durch dicke Glaslinsen parallel gemacht und durch einen Spiegel auf die Substanz geworfen wurde.

Den schlagendsten Beweis dafür, dass die Gesamt-

erwärmung im vorliegenden Falle keine Rolle spielt, liefert die Thatsache, dass man die Substanz nach der Erregung längere Zeit auf 60° erhitzen kann, ohne dass sie die Fähigkeit zu thermoluminesciren verliert (vgl. u. a. p. 223). In unserem und in allen analogen Fällen wird also nicht durch die infolge der Absorption eintretende *Erwärmung* des Körpers die Umlagerung des thermoluminescirenden Körpers hervorgerufen, sondern durch die in den einzelnen absorbirenden Moleculen bei der Absorption entstehenden *intramolecularen Bewegungen*.

Eine Reihe von Substanzen wurde in dieser Weise auf den Einfluss der auslöschenden bez. umwandelnden Strahlen des electricischen Lichtes untersucht. Während der Belichtung der erregten Substanzen mit letzterem wurde auf dieselben ein dünner Metallstreifen gelegt und untersucht, ob sich beim Erhitzen an der ihm entsprechenden Stelle ein heller Streif auf dunklem Hintergrund abhob.

$\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$. Die Auslöschung an den nicht bedeckten Stellen ist sehr deutlich, sei es, dass das auslöschende electricische Licht direct die Substanz trifft, sei es, dass es durch eine Alaunplatte oder einen mit Kupfervitriollösung gefüllten Trog gegangen ist. Die auslöschenden Strahlen sind demnach entweder sichtbare oder diesen sehr nahe gelegene infraroth.

CdSO_4 . Die Auslöschung ist sehr deutlich.

$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$. Die Auslöschung ist sehr deutlich.

$\text{MgSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$. " " " " "

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$. " " " " "

$\text{CaCO}_3 + \text{MnCO}_3$. Die Auslöschung ist nicht sehr deutlich.

Bei natürlichem Phosphorit und Flussspath konnte bisher eine Auslöschung nicht mit Sicherheit constatirt werden.

Eine genaue Durchforschung dieser Erscheinungen, vor allem die Ermittlung der Wellenlänge derjenigen Strahlen, welche bei den einzelnen Substanzen die Auslöschung bewirken, muss besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zur Erklärung der Auslöschung bei diesen Substanzen lassen sich dieselben Betrachtungen anwenden, wie bei dem analogen Vorgang bei dem Calciumsulfid etc.¹⁾: unter dem Einfluss der erregenden Strahlen entstehen aus dem ursprüng-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 222 1889.

lichen Körper *A* andere Körper *B* mit Absorptionsbanden, die von denen des ursprünglichen Körpers abweichen und im Infraroth liegen; Strahlen, welche den Absorptionsbanden im Körper *B* entsprechen, bedingen die Rückverwandlung von *B* in die ursprüngliche Substanz, ihre Absorption wirkt genau wie eine Erwärmung.

Bei Einwirkung der erregenden Strahlen treten photochemische Wirkungen einer Art auf, bei derjenigen der auslöschenden solche einer anderen Art, welche in vielen Fällen die ersten Wirkungen aufheben.

9. Versuche mit verschiedenen Gasen.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass die sich in verschiedenen Gasen entwickelnden Kathodenstrahlen die Körper in verschiedener Weise erregten, so wurde die Luminescenz von Strontiumsulfat, Calciumsulfat, Anthrachinon, Chininbichlorid, $\text{ZnSO}_4 + x \text{MnSO}_4$, Aluminiumoxyd + x Manganoxyd, $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ und Eosin untersucht, während das Rohr nacheinander mit Luft, Leuchtgas, Kohlensäure und Wasserstoff gefüllt war. Die Helligkeit und Farbe des Leuchtens war in allen Fällen im wesentlichen die gleiche, *ein Einfluss des Gases war also nicht vorhanden.*

10. Einfluss von Zusätzen auf die Luminescenz.

Zusätze können entweder die Luminescenz steigern oder vernichten.

1. Beispiele dafür, dass die Luminescenz *reiner* Körper durch Zusätze gesteigert oder erst hervorgerufen wird, haben wir im obigen bei der Besprechung der festen Lösungen in grosser Zahl kennen gelernt.

2. Darauf, dass auch der Fall eintreten könne, dass Zusätze zu reinen Körpern das Leuchten derselben entweder *schwächen* oder sogar ganz *vernichten*, schien uns die Beobachtung hinzuweisen, dass manche Körper um so schöner leuchteten, je vollkommener sie gereinigt waren.

Diese Annahme hat sich bestätigt. Ein besonders charakteristisches Beispiel ist das folgende:

Zn
Zn
Zn
Zn

festen
Natur

Lösun
Zinks

10 g C
10 „ C
10 „ C
10 „ C
10 „ C

durch
ein r
als b
Subs
Lösun
käufl
klein
einsc
es si
sulfat
nesci

ist s
Zink
leuch

Tabelle XI.

Substanz	K. L.	Nl.	Th. L.
ZnSO ₄	weiss	weiss	weiss
ZnSO ₄ + 1% CuSO ₄	nichts	nichts	nichts
ZnSO ₄ + 1% FeSO ₄	"	"	"
ZnSO ₄ + 1% NiSO ₄	"	"	"

Aber nicht nur bei reinen Körpern, sondern auch bei festen Lösungen erhöhen oder vernichten Zusätze je nach ihrer Natur die Luminescenz.

3. Eine *Erhöhung* der Luminescenz trat ein bei der *festen Lösung* von Calciumsulfat mit Mangansulfat nach Zusatz von Zinksulfat.

Tabelle XII.

Substanz	Luminescenz
10 g CaSO ₄ + 0,01 g MnSO ₄ + 0,25 g ZnSO ₄	intensiv grün
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 0,5 „ ZnSO ₄	} mehr weisslich grün, intensiver
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 1 „ ZnSO ₄	
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 1,5 „ ZnSO ₄	
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 2,5 „ ZnSO ₄	

Das intensive Grün der Lösung $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ wird durch den Zusatz von Zinksulfat weisser und bekommt dadurch ein noch schöneres Ansehen, sodass sich diese Präparate als besonders geeignet für Vorlesungszwecke empfehlen. Die Substanzen werden am einfachsten durch Hinzufügung einer Lösung von Mangansulfat und Zinksulfat zu gebranntem, käuflichem Gyps erhalten. Da die Farbennuancen sich ein klein wenig ändern, wenn der käufliche Gyps Verunreinigungen einschliesst — was wohl immer der Fall ist — so empfiehlt es sich, einige Präparate mit veränderlichem Gehalt an Zinksulfat und Mangansulfat darzustellen und das schönst luminescirende auszuwählen.

Die grüne Färbung der festen Lösung von $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ ist so intensiv, dass sie selbst bei grossem Ueberschuss von Zinksulfat zu Tage tritt, das für sich allein mit MnSO_4 roth leuchtet, was aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle XIII.

Substanz	Luminescenz	Nl.	Th. L.
10 g ZnSO_4 + 0,08 g MnSO_4 + 1 g CaSO_4	weiss, an einzelnen Stellen etwas grün und roth.	ziemlich stark und lange	intensiv grün, darauf als das Grün erlosch, intensiv roth
10 „ ZnSO_4 + 0,03 g MnSO_4 + 2 „ CaSO_4	schwach grün.		
10 „ ZnSO_4 + 0,03 g MnSO_4 + 3 „ CaSO_4	grün, an einzelnen Stellen roth.		

Bei der Thermoluminescenz erlischt also das Grün sehr viel rascher als das Roth.

Wie schon aus der verschiedenen Luminescenzfärbung hervorgeht, sind die in der letzten Tabelle angeführten Präparate nicht ganz homogen. Es rührt dies daher, dass der Gyps sich mit Mangansulfat und Zinksulfat sättigt und darauf sich am Boden des Gefässes abscheidet. Beim Eindampfen krystallisirt erst bedeutend später das $\text{ZnSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ aus. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Schwefelsäure und starkes Glühen haben wir versucht, die Substanzen möglichst homogen zu machen; es ist uns dies aber nicht vollkommen gelungen.

4. Als Beispiele dafür, dass durch Zusätze zu festen Lösungen die Luminescenzhelligkeit *vermindert* bez. *vernichtet* werden kann, führen wir die folgenden an:

Tabelle XIV.

Substanz	Temp.	Luminescenz	Nl.	Th. L.
10 ZnSO_4 + 0,1 g MnSO_4	200°	prachtvollroth	etwas	roth
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,25 g NiSO_4	200	etwas roth	—	schwach
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,25 „ NiSO_4	Rgl.	roth	etwas	etwas
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,50 „ NiSO_4	200	schwach roth	—	schwach
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,50 „ NiSO_4	Rgl.	etwas roth	—	„
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,75 „ NiSO_4	200	s. schwach roth	—	kaum
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,75 „ NiSO_4	Rgl.	etwas heller	—	„
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,1 „ NiSO_4	200	kaum noch wahrnehmbar	—	—
10 ZnSO_4 + 0,1 „ MnSO_4 + 0,1 „ NiSO_4	Rgl.	etwas heller	—	—

Die Präparate mit grösserem Nickelgehalt leuchteten überhaupt nicht mehr. Die Intensität der Luminescenz nimmt also mit steigendem Nickelgehalt ab.

Tabelle XV.

Substanz	Luminescenz	Th. L.
10 g $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ g MnSO}_4 + 0,5 \text{ g CuSO}_4$	Spur roth	Spur
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 1 \text{ „ CuSO}_4$	} Fluorescenz und Thermoluminescenz vollständig vernichtet	
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 3 \text{ „ CuSO}_4$		
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 4 \text{ „ CuSO}_4$		
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 5 \text{ „ CuSO}_4$		

Kupfersulfat wirkt wie Nickelsulfat auslöschend.

11. Einfluss von Zusätzen auf das Nachleuchten von reinen Körpern.

Zusätze sind manchmal von sehr geringem Einfluss auf die Luminescenzfarbe, dagegen *vermögen* sie das Nachleuchten fast ganz zu *vernichten* oder mindestens stark *herabzusetzen*. Ein gutes Beispiel hierfür ist Cadmiumsulfat mit verschiedenen Zusätzen.

Tabelle XVI.

Substanz	Luminescenz	Nl.	Th. L.
CdSO_4	intensiv gelb	sehr lange	intensiv gelb
$\text{CdSO}_4 + 1\% \text{ NiSO}_4$	gelb	kurz	gelb
$\text{CdSO}_4 + 1\% \text{ CoSO}_4$	„	„	„
$\text{CdSO}_4 + 1\% \text{ FeSO}_4$	„	„	„
$\text{CdSO}_4 + 1\% \text{ ZnSO}_4$	„	„	„

12. Einfluss der Zusätze auf das Nachleuchten und Thermoluminescenz von festen Lösungen.

Bei festen Lösungen mit zwei Zusätzen, welche beide zu einer Luminescenz Veranlassung geben, können sowohl für das Nachleuchten als auch für die Thermoluminescenz ziemlich complicirte Verhältnisse eintreten.

Sind die durch die Zusätze, wenn sie einzeln in die Lösung eingebettet sind, hervorgerufenen Luminescenzfarben sehr verschieden, klingen sie auch verschieden schnell ab, so tritt im Laufe der Zeit ein Farbenwechsel ein. Besonders schön ist dies häufig beim Erwärmen, also bei der Thermoluminescenz, zu beobachten, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle XVII.

Substanz	Fluoresc.	Nl.	Th. L.	Th. L.
10 g $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ g MnSO}_4 + 1 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$	rothgelb	rothgelb	nach der Belichtung erst roth, bei stärkerem Erhitzen gelb	nach 8 Tagen gelb
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 2 \text{ „ Na}_2\text{SO}_4$	„	„	nach der Belichtung erst roth, bei stärkerem Erhitzen gelb.	nach 8 Tagen gelb
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 4 \text{ „ Na}_2\text{SO}_4$	gelb	gelb	schwach roth dann gelb.	„
10 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 6 \text{ „ Na}_2\text{SO}_4$	„	„	gelb.	„
5 „ $\text{ZnSO}_4 + 0,5 \text{ „ MnSO}_4 + 10 \text{ „ Na}_2\text{SO}_4$	„	„	„	„

13. Untersuchung des Lumineszenzspektrums.

Bekanntlich besteht das Fluoreszenzspektrum von flüssigen Lösungen aus continuirlichen, an verschiedenen Stellen des Spectrums gelegenen Banden. Aehnlich scheinen sich nach Lecoq de Boisbaudran auch einzelne feste Lösungen zu verhalten. Auch bei den von uns untersuchten festen Lösungen erstreckt sich das Lumineszenzlicht stets auf mehr oder weniger grosse Theile des Spectrums.

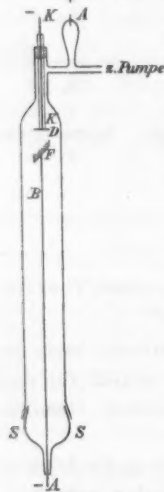


Fig. 3.

Um bei den Beobachtungen nicht durch das Luft- und Quecksilberspectrum gestört zu werden, bei dessen Vorhandensein es in einzelnen Fällen den Anschein gewinnt, als ob das Lumineszenzlicht einzelne helle Maxima und dunkle Minima im Spectrum besitzt, haben wir dem Apparat die folgende Gestalt gegeben (Fig. 3).

In das 40 cm lange und 2,2 cm weite Rohr war oben die Kathode K, deren Draht sich in einem Glasrohr befand, eingekittet; dieselbe endigte in eine Platte D. Von dem oberen Theil des Rohrs führte ein T-Stück zur positiven Electrode A. Gegenüber der Platte D befand sich ein auf einem langen Metallstab C B angebrachtes, schräg gestelltes Metallkästchen,

in das die zu untersuchende Substanz in Form einer Pastille gebracht wurde. Wurde weit ausgepumpt, so entwickelten sich an *D* Kathodenstrahlen, welche die Substanz zum Leuchten brachten. Das Lumineszenzlicht fiel auf den Spalt eines Spectralapparates und konnte so leicht beobachtet werden. Da der Abstand zwischen dem Kästchen *A* und der Glaswandung des Rohrs sehr gering war, so wurde man nicht durch die Quecksilber- und Luftlinien gestört. Um das grüne Phosphoreszenzlicht des Glases fortzuschaffen, wurde in das Rohr in der Höhe der Kathode ein Glimmercylinder eingeschoben.

Im nachfolgenden sind die wesentlichsten Ergebnisse zusammengestellt; die intensivste Farbe des Fluoreszenzspektrums ist stets cursiv gesetzt.

Tabelle XVIII.

$\text{MgSO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	rothes Band mit etwas gelb.
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	rothes Band.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	roth, <i>gelb</i> , grün, etwas blau.
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + x \text{ Mn}$	roth, <i>gelb</i> , grün.
$\text{CaCO}_3 + x \text{ Mn}$	roth, <i>gelb</i> , grün.
$\text{CaSO}_4 + x \text{ MnSO}_4$	ungeglüht wenig roth, Spur <i>gelb</i> , viel <i>grün</i> , etwas blau.
$\text{CaSO}_4 + x \text{ MnSO}_4$	gegl. viel mehr roth, <i>gelb</i> , <i>grün</i> , indigoblau.
$10 \text{ CaSO}_4 + 0,4 \text{ MnSO}_4 + 2 \text{ ZnSO}_4$	wie vorhin, grün etwas hervortretend.
CdSO_4	geglüht roth, <i>gelb-grün</i> , Spur blau.

Das Spectrum des Lumineszenzlichtes ist also continuirlich.

Wir haben geglaubt, von der Messung der Wellenlängen des Lumineszenzlichts absehen zu können, da dieselben je nach der Dauer und Höhe des Erhitzens der Substanz sich ändern, also ohne weiteres Regelmässigkeiten nicht hervortreten können.

4. Zeitdauern, während deren die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Modificationen erhalten bleiben.

Eine Reihe der am schönsten thermoluminescirenden Substanzen wurde erneut von Zeit zu Zeit auf ihre Thermoluminescenz untersucht, nachdem sie einmal durch Kathodenstrahlen erregt worden waren.

Die Substanzen waren dieselben, die wir schon in unserer

ersten Abhandlung¹⁾ untersucht haben, nämlich: gewöhnliches Glas, $\text{CaCO}_3 + x\text{MnCO}_3$, geglühtes und ungeglühtes $\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$, $\text{MgSO}_4 + 1\% \text{CdSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$.

Von den obigen Substanzen thermoluminescirten noch nach sechs Monaten $\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (sehr schwach), Glas und $\text{CaCO}_3 + x\text{MnCO}_3$. — $\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ hatte nach einer Woche seine Thermoluminescenz verloren. Selbst bei den luminescirenden Körpern war das Leuchten bedeutend schwächer, als unmittelbar nach der Bestrahlung. Es findet also bei diesen Körpern eine allmähliche Rückverwandlung statt.

B. Photoluminescenz.

I. Versuche über die Phosphorescenz von reinen Körpern und festen Lösungen im Sonnenlicht.

Ausser der Kathodoluminescenz haben wir noch die Photophosphorescenz einiger der früher aufgeführten Substanzen untersucht. Dazu wurden die von einem Heliostaten kommenden Sonnenstrahlen durch eine Linse concentrirt und in das früher²⁾ beschriebene Phosphoroskop geworfen. Da die Substanzen zum Theil sehr undurchsichtig waren, so musste das an der Oberfläche derselben auftretende Licht, ehe es dickere Schichten durchsetzt hatte, untersucht werden; dazu wurde die früher beschriebene Anordnung des Phosphoroscops für seitliche Beobachtung verwendet.

Das Hauptergebniss, welches wir gefunden haben, ist folgendes: *Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv luminescirende Körper leuchten auch unter dem Einfluss des Sonnenlichtes hell, doch nicht so hell, wie unter den Kathodenstrahlen. Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodoluminescenz besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlicht nicht.*

Einige Beispiele mögen dies erläutern.

1) l. c. p. 625.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 453 unten. 1888.

Tabelle XIX.
Einfache Körper.

	Kathodoluminescenz	Sonnenlicht
Chlornatrium	weisslich	—
Bromnatrium	—	—
Jodnatrium	weiss	—
Bariumsulfat	violett	—
Calciumsulfat	röthlich	—
Cadmiumjodid	blendend weiss	röthlich
Cadmiumsulfat	intensiv gelb	gelb
Bleibromid	gelb	schwach gelb
Bleijodid	prachtvoll grün	—
Bleisulfat	violett	—
Bleichlorid	weissbläulich	schwach
Chininhydrochlorid	blau	dunkel blau
Chininbhydrochlorid	blau	schwach blau
Chininsulfat	blau	weisslich blau
Chininbisulfat	intensiv blau	hell blau
Anthracen	grün	grünlich
Anthrachinon	grüngelb	gelbgrün
Reten	blauviolett	blauviolett
Naphtalin	weiss	—

Im Besonderen wäre noch zu bemerken:

a) Anthrachinon leuchtet sehr lange nach, man kann dies beobachten, wenn man die Substanz den Sonnenstrahlen aussetzt und dann in ein dunkles Zimmer bringt.

b) Chininsalze mit dem zweiwerthigen Chininion leuchten heller als diejenigen mit dem einwerthigen; dies ist besonders bei den Sulfaten sehr deutlich.

Tabelle XX.

Feste Lösungen (Photophosphorescenz).

$\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	schön grün.
$\text{MgSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	schön roth.
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	schön roth.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	rothbraun.
$\text{CdSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$	gelb.
$\text{CaFl}_2 + x \text{MnFl}_2$	grün.
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{CdSO}_4$	—
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 1\% \text{MnSO}_4$	roth.
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Mn}_2\text{O}_3$ Rgl.	roth und grün.
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.01\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ Rgl.	roth.
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.01\% \text{CuO}$ Rgl.	weisslich grün.
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	weiss.

ZnSO ₄ ¹⁾	röthlich.	ZnSO ₄ + 1 % FeSO ₄	Nichts
ZnSO ₄ + 1 % CuSO ₄	Nichts	ZnSO ₄ + 1 % NiSO ₄	Nichts

10 g CaSO ₄ + 0,01 g MnSO ₄ + 0,25 g ZnSO ₄	} grün.
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 0,5 „ ZnSO ₄	
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 1 „ ZnSO ₄	
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 1,5 „ ZnSO ₄	
10 „ CaSO ₄ + 0,01 „ MnSO ₄ + 2,5 „ ZnSO ₄	
10 g ZnSO ₄ + 0,5 g MnSO ₄ + 1 g Na ₂ SO ₄	rothgelb.
10 „ ZnSO ₄ + 0,5 „ MnSO ₄ + 2 „ Na ₂ SO ₄	„
10 „ ZnSO ₄ + 0,5 „ MnSO ₄ + 4 „ Na ₂ SO ₄	gelb.
10 „ ZnSO ₄ + 0,5 „ MnSO ₄ + 6 „ Na ₂ SO ₄	„
5 „ ZnSO ₄ + 0,5 „ MnSO ₄ + 10 „ Na ₂ SO ₄	„

Die Photophosphoreszenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie diejenige der Kathodolumineszenz.

Wie letztere, so wird auch die Phosphoreszenz durch kleine Zusätze gewisser Substanzen vernichtet.

Die festen Lösungen leuchteten alle ziemlich kurze Zeit, kaum 1 Secunde, nach. Setzte man sie der Sonne aus und brachte sie schnell in das dunkle Zimmer, so waren sie sämmtlich erloschen.

Eigenthümlich ist das Verhalten der festen Lösungen von Zinksulfat mit Gemischen von Mangan- und Natriumsulfat. Unter den Kathodenstrahlen leuchten sie roth bez. rothgelb, sie thermoluminesciren roth und bei stärkerer Erhitzung gelb. Unter dem Sonnenlicht leuchten sie roth bis rothgelb, zeigen aber keine Thermolumineszenz. Unter den Entladungsstrahlen thermoluminesciren sie intensiv weisslich grün. Spätere Versuche müssen diese ziemlich complicirten Verhältnisse aufklären.

Eine Thermolumineszenz konnte bei keiner der obigen Substanzen nach der Belichtung durch die Sonne beobachtet werden.

Dies war weder der Fall, wenn man die im Phosphoroskop hell leuchtenden Substanzen unmittelbar nach der Belichtung denselben in ein erhitztes Reagenzglas warf, noch wenn man sie längere Zeit der Sonne aussetzte und dann ebenso verfuhr; im letzteren Fall war es gleichgültig, ob die Sonnenstrahlen direct auf sie fielen oder vorher durch Tröge mit Kupfersulfatammoniak oder Alaun gegangen waren.

1) unrein.

II. Ueber die Beziehung zwischen den absorbirten und emittirten Lichtstrahlen. Stokes'sche Regel für die Phosphorescenz.

Bekanntlich besitzen die von fluorescirenden Körpern ausgesendeten Strahlen meist eine andere Farbe und zwar meist eine Farbe von geringerer Brechbarkeit als die Strahlen, welche die Fluorescenz hervorrufen. Von dieser von Stokes aufgestellten Regel bilden, wie aus den zahlreichen Arbeiten von Lommel, Hagenbach, Stenger u. a. hervorgeht, nur einige wenige flüssige Lösungen eine Ausnahme. Man hat diese Gesetzmässigkeit bisher für die Phosphorescenz fester Körper nur in sehr geringem Umfange (Ed. Becquerel) untersucht. Wir haben die von uns im obigen eingehender behandelten Substanzen auch nach dieser Richtung bearbeitet.

Zu den Versuchen diente die p. 232 erwähnte Anordnung. Zur Herstellung von einfarbigem Licht wurden vor der Substanz als Strahlenfilter aufgestellte Tröge mit Lösungen von Krystallviolett, Kaliummonochromat, Nickelsulfat, Kaliumpermanganat, Kupferchlorid, Doppelgrün und Kupfersulfat in der von Landolt¹⁾ angegebenen Concentration und Zusammenstellung benutzt.

Die Hauptergebnisse unserer Versuche sind folgende:

Tabelle XXI.

Substanz	Strahlenfilter	Luminescenzfarbe
10 g Na_2SO_4 + 5 g ZnSO_4 + 0,5 g MnSO_4	—	hell gelbroth
	Krystallviolett	" "
	Kaliumchromat	" "
CdSO_4 (geglüht)	Krystallviolett + Kaliumchromat	" dunkel
	—	hellgelb
	Krystallviolett	hell
	Kaliumchromat	dunkel
ZnSO_4 + 1% MnSO_4	Krystallviolett + Chromat	"
	—	purpurroth
	Krystallviolett	ziemlich hell
	Chromat	hell
Na_2SO_4 + 1% MnSO_4	Krystallviolett + Chromat	Nichts
	—	hellgelb
	Krystallviolett	schwach
	Chromat	"
CaSO_4 + x MnSO_4	Krystallviolett + Chromat	Nichts
	—	intensiv grün
	Krystallviolett	hell
	Chromat	schwach
.	Krystallviolett + Chromat	Nichts

1) H. Landolt, Ber. Akad. Wiss. Berlin 1894. p. 923—935; Ber. Chem. Ges. 27. p. 2872.

Die *rothen* Strahlen, welche allein durch das Krystallviolett und Chromat hindurchgelassen werden und die ungefähr der *C*-Linie mit der Wellenlänge $665,9 \mu\mu$ entsprechen, vermögen die *roth*, *gelb* und *grün* luminescirenden Körper *nicht* zur Lichtemission anzuregen.

Tabelle XXII.

Substanz	Strahlenfilter	Lumineszenzfarbe
10 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ g ZnSO}_4 + 0,5 \text{ g MnSO}_4$	Nickelsulfat	hell rothgelb
	Kaliumchromat	" "
	Kaliumpermanganat	" "
CdSO_4	Alle drei zusammen	Nichts
	Nickelsulfat	schwach gelb
	Kaliumchromat	" "
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	Kaliumpermanganat	Nichts
	Nickelsulfat	schön roth
	Kaliumchromat	schwach
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	Kaliumpermanganat	Nichts
	Nickelsulfat	schön gelb
	Kaliumchromat	" "
$\text{CaSO}_4 + x \text{ MnSO}_4$	Kaliumpermanganat	" "
	Alle drei zusammen	Nichts
	Nickelsulfat	schwach
	Kaliumchromat	Nichts
	Kaliumpermanganat	schön grün

Gelbe Strahlen von der Wellenlänge $591,9 \mu\mu$ (ungefähr *D*-Linie) vermögen *roth*, *gelb* und *grün* leuchtende Substanzen *nicht* zur Fluorescenz zu bringen.

Tabelle XXIII.

Substanz	Strahlenfilter	Lumineszenzfarbe
10 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{ g ZnSO}_4 + 0,5 \text{ g MnSO}_4$	Kupferchlorid	schön rothgelb
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	" "
CdSO_4	Kupferchlorid	schwach gelb
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	Nichts
$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	Kupferchlorid	roth
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	" "
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ MnSO}_4$	Kupferchlorid	schön gelb
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	" gelb
$\text{CaSO}_4 + x \text{ MnSO}_4$	Kupferchlorid	schwach
	Kaliummonochromat	" "
	Beide zusammen	Nichts

Grüne Strahlen von der Wellenlänge $533\ \mu$ vermögen roth und gelb (letztere allerdings nur, wenn sie intensiv luminesciren) leuchtende Körper zum Luminesciren zu bringen, nicht aber grün fluorescirende Substanzen.

Alle oben erwähnten Körper luminescirten, nachdem Tröge mit Doppelgrün- und Kupfersulfatlösung, bez. Krystallviolett- und Kupfersulfatlösung in den Gang der Strahlen gebracht waren. Diese Strahlenfilter lassen nur blaues Licht von den Wellenlängen $488,5$ bez. $448,2\ \mu$ durch.

Dadurch, dass man diese Lösungen, welche zum Theil sehr intensiv gefärbt sind, in das Sonnenlicht bringt, wird die Intensität des auffallenden Lichtes sehr geschwächt. Dass dies aber in unserem Falle nur von untergeordneter Bedeutung ist und es hauptsächlich nur auf die Wellenlänge des auffallenden Lichtes ankommt, davon haben wir uns stets dadurch überzeugt, dass wir auch Schichten von geringerer Concentration und geringerer Dicke bis $1\ \text{mm}$ anstatt $20\ \text{mm}$ anwandten; die Resultate blieben im wesentlichen dieselben, wie die oben in der Tabelle angegebenen.

Fassen wir das Ergebniss dieser Versuche zusammen, so lässt sich der Satz aufstellen: Für die Phosphorescenz fester Lösungen ist, soweit die Versuche reichen, die Stokes'sche Regel gültig.

C. Erregung durch Entladungsstrahlen.

Sehr viele Substanzen, denen durch Erhitzen die Eigenschaft zu thermoluminesciren genommen worden ist, gewinnen dieselbe wieder, wenn man in ihrer Nähe electriche Funken überspringen lässt oder sie in ein Rohr mit verdünntem Gase bringt, durch das Entladungen gehen. Mannigfache Versuche haben dem einen von uns gezeigt, dass die Wirkung des Funkens etc. in vielen Fällen nicht von dem in ihm enthaltenen violetten oder ultravioletten Licht herrührt (die wirkenden Strahlen wurden von Flusspath absorbirt), sondern von besonderen Strahlen, die er, um ihre Natur zunächst unbestimmt zu lassen „Entladungsstrahlen“ genannt¹⁾ hat. Sie sind wahr-

1) Eine kurze Mittheilung über einen Theil der bisher erhaltenen Resultate ist in der Zeitschrift für Electrochemie 2. p. 159. 1895 veröffentlicht; eine ausführliche Darstellung derselben erscheint demnächst in den Annalen.

scheinlich wenigstens theilweise den Kathodenstrahlen nahe verwandt; das Auftreten von solchen ist auch wahrscheinlich, da in dem Funken und wohl auch in der positiven Lichtsäule in einem Entladungrohr schnelle Potentialschwankungen auftreten.

Hier wollen wir nur die Hauptresultate der Erregung von Substanzen zur Luminescenz durch den Funken anführen.

Die untersuchten Substanzen wurden, wie oben angegeben, auf dünnen Kupferplatten ausgebreitet und der Wirkung der ein und mehrere Centimeter entfernten Funken ausgesetzt. Dann wurden die Kupferplatten auf eine dicke durch einen Brenner stark erhitzte Platte geschoben, und die Thermoluminescenz beobachtet. Um zu untersuchen, ob verschiedene Umstände, wie die Zeitdauer der Bestrahlung, die Stärke der Funken etc. auf die Thermoluminescenz von Einfluss sind, wurde erst die eine Hälfte der Oberfläche der Substanz und dann die andere mit einem Glimmerblatt bedeckt (die bedeckte war vor der Wirkung der Funken geschützt) und nach einander die beiden Hälften der Strahlung der Funken ausgesetzt unter den Umständen, deren Wirkungen verglichen werden sollten.

Es ergab sich für die untersuchten Substanzen, von denen sich besonders $\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$ zu den Versuchen eignet:

1. Aendert man die Intensität der erregenden Strahlen durch Annähern der Substanz an den Funken, durch Vergrössern der Funkenstrecke, durch Einschalten von Condensatoren, so nimmt mit zunehmender Intensität die Thermoluminescenz zu.

2. Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung wächst die Intensität der Thermoluminescenz und nähert sich einem Maximum.

3. Innerhalb gewisser Grenzen lässt sich eine geringere Intensität durch eine längere Bestrahlung ausgleichen.

4. Ein längeres Nachleuchten ist nicht nachzuweisen, trotzdem man ein solches bei der starken Luminescenz hätte erwarten sollen.

Um mit Sicherheit ein Urtheil über das Nachleuchten zu gewinnen, wurde folgende Anordnung verwendet, die in einer Verbindung des Feddersen'schen Apparates zur Untersuchung der Entladungen von Condensatoren und des Phosphoroscops besteht.

Zwick
nung
befest
nicht
ein L
Metal
kugeh
zwei
der K

ist ni
so ge
nach
geht
von d
befind
befind
wenn
phosp
strom

Auf einer von einer Heissluftmaschine von Heinrici in Zwickau angetriebenen Axe ist einmal eine mit zwei Öffnungen o_1 und o_2 versehene Scheibe von 45 cm Durchmesser befestigt, dieselbe rotirt vor einem feststehenden (in der Figur nicht gezeichneten) Schirm, der gegenüber der Funkenstrecke o ein Loch L besitzt. Auf derselben Axe ist eine 5 cm langer Metallarm angebracht, der an seinen Enden zwei Metallkugeln k_3 und k_4 trägt. Bei ihrer Rotation gehen sie zwischen zwei von einander isolirten Kugeln k_1 und k_2 vorbei. Vor der Funkenstrecke wird die zu untersuchende Substanz (sie

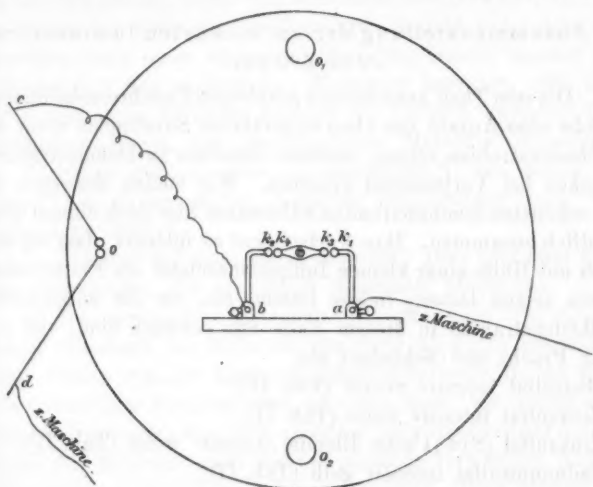


Fig. 4.

ist nicht gezeichnet) aufgestellt. Steht der Arm k_3 horizontal, so geht der Strom einer Influenzmaschine nach a , von dort nach k_1 , springt zu k_3 über, geht nach k_4 , springt nach k_2 , geht dann durch d und die Funkenstrecke o nach c und von dort zur Maschine zurück. Bei dieser Lage wird die vor a befindliche Substanz erregt, sie kann aber von dem hinter L befindlichen Auge nicht gesehen werden; dies ist erst möglich, wenn die Scheibe sich um 90° gedreht hat und die Substanz phosphorescirt; bei dieser Stellung der Scheibe ist der Funkenstrom unterbrochen.

Versuche mit diesem Apparate ergeben eine nur sehr schwache Phosphorescenz bei $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x \text{MnSO}_4$, eine starke bei CdSO_4 , dieselben Substanzen thermoluminescirt hell.

$\text{ZnSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ phosphorescirt nicht und thermoluminescirt schwach.

Während also bei der Photoluminescenz eine helle Phosphorescenz und keine Thermoluminescenz vorhanden ist, so zeigt sich bei der Erregung durch Entladungsstrahlen kein oder nur geringes Nachleuchten, wohl aber eine helle Thermoluminescenz (vgl. zur Erklärung p. 248).

D. Zusammenstellung der am schönsten luminescirenden Körper.

Die zum Theil ausnehmend prächtigen Leuchterscheinungen, welche eine Anzahl der oben angeführten Substanzen unter den Kathodenstrahlen zeigen, machen dieselben zu Demonstrationszwecken bei Vorlesungen geeignet. Wir stellen deswegen die am schönsten luminescirenden Substanzen hier noch einmal übersichtlich zusammen. Ihre Farben sind so intensiv, dass sie sich auch mit Hülfe einer kleinen Influenzmaschine als Electricitätsquelle zeigen lassen; indess büssen sie, da die entwickelten Kathodenstrahlen in diesem Falle nur schwach sind, viel von ihrer Pracht und Schönheit ein.

Bleisulfat intensiv violett (Tab. II);

Zinksulfat intensiv weiss (Tab. II);

Zinksulfid (Sidot'sche Blende) intensiv weiss (Tab. II);

Cadmiumsulfat intensiv gelb (Tab. II);

Cadmiumjodid intensiv weiss (Tab. II);

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ bräunlich gelb (Tab. V);

$\text{CaFl}_2 + x \text{Mn}$ (intensiv grün (Tab. V);

$\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ intensiv grün (Tab. V);

$\text{CaSO}_4 + y \text{ZnSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ intensiv weisslich grün (Tab. V);

$\text{MgSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ intensiv roth (Tab. V);

$\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ intensiv roth (Tab. V);

$\text{CdSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ gelbbraun (Tab. V);

Chininbisulfat dunkelblau ¹⁾;

Reten blau ¹⁾;

Anthracen grün ¹⁾;

¹⁾ Wied. Ann. 56. p. 25. 1895.

Wir wiederholen hierbei nochmals, dass geringe Verunreinigungen manchmal bewirken, dass die Luminescenzfärbung eine andere wird, als die hier angegebene; doch ist bei den obigen Substanzen namentlich bei den festen Lösungen die Farbe so intensiv, dass es auf absolute Reinheit der Präparate nicht ankommt.

E. Theoretische Betrachtungen.

Aus unseren Versuchen, sowohl an anorganischen Körpern wie an organischen, ferner den Versuchen von Dewar¹⁾ und von uns selbst bei niedrigen Temperaturen ergibt sich, dass das Leuchten nach einer vorherigen Erregung irgend welcher Art entweder von den unzersetzten Moleculen herrührt, oder aber durch chemische Processe bedingt ist, die sich zwischen Umlagerungsproducten der ursprünglichen Moleculé abspielen²⁾; die Vorgänge gehören also zu denjenigen³⁾, bei denen der Körper bei unveränderten äusseren Bedingungen noch Veränderungen erfährt.

I. *Leuchten der unzersetzten Moleculé.* Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden, die allmählich ineinander übergehen.

a) Die erregenden Ursachen erzeugen eine *Schwingungsenergie* innerhalb der Moleculé, die dann als Licht ausgesandt wird. Findet etwa die Erregung durch einfallende, in den Moleculen absorbierte Strahlen statt, so rufen diese, wie später noch näher zu begründen sein wird, zunächst Schwingungen der Aetherhüllen der Moleculé (nach der von manchen vertretenen Ansicht Schwingungen der Valenzladungen) hervor; diese schnell gedämpften Schwingungen versetzen die Moleculé in Schwingungen, und zwar in verschiedener Weise entsprechend ihrem Bau und der Art der Dämpfung, und diese langsam gedämpften

1) J. Dewar, Chem. News 70. p. 252–253. 1894; Beibl. 19. p. 336. 1895.

2) Eine Discussion der verschiedenen Gesetze für das Abklingen der Helligkeit nach Entfernung der erregenden Ursache würde hier zu weit führen. Es scheinen dafür die verschiedenen Typen zu existiren, deren Repräsentanten etwa Urannitrat, die festen Lösungen und Lösungen von Eosin in fester Gelatine sind.

3) E. Wiechert, Wied. Ann. 50. p. 135. 1893; Beibl. 18. p. 635. 1893 Inaug.-Diss. Königsberg, nennt dieselben akatastatische.

Schwingungen werden auf den freien Aether ausserhalb der Molecüle übertragen und ausgesandt.

In diesem Falle setzt sich die in den Molecülen erzeugte Energie der Verschiebungen unmittelbar in Schwingungsenergie um; es fallen alle Hemmungen fort, infolge deren Verschiebungen der Atome im Molecül, bez. innerhalb der einzelnen Atome oder Verschiebungen der Valenzladungen längere Zeit bestehen bleiben, also eine dauernde Anhäufung potentieller Energie eintritt.

Solche Vorgänge verursachen wahrscheinlich die Luminescenz von *fluorescirenden* und *electroluminescirenden* Dämpfen sowie diejenige von manchen organischen festen und flüssigen Körpern.

b) Die erregenden Vorgänge erzeugen *Verschiebungen* der Atome innerhalb der Molecüle oder innerhalb einzelner Gruppen des Molecüles (der lucigenen Atomcomplexe).¹⁾ Durch Hemmungen werden die Atome in ihrer neuen Lage festgehalten.

Je nach der Grösse der letzteren kehren bei der herrschenden Temperatur die Atome mehr oder weniger schnell in die ursprüngliche Lage unter Lichtentwicklung zurück.

Wir können diese Art des Leuchtens etwa als *Verschiebungsluminescenz* bezeichnen.

Die Rückkehr geschieht um so schneller, je höher die Temperatur ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind die Hemmungen so stark, dass die Rückkehr nur langsam unter schwachem Leuchten erfolgt. Erwärmt man den betreffenden Körper, so zeigt sich eine Thermoluminescenz infolge der Wiedervereinigung der getrennten Substanzen. Zu Substanzen mit diesem Verhalten gehören die Platincyandoppelsalze nach Dewar's Versuchen, ferner vielleicht auch die Uransalze und die Chininsalze.

Die Platincyandoppelsalze¹⁾ fluoresciren in Lösungen gar nicht, im festen Zustande je nach dem Wassergehalt sehr verschieden, letzterer spielt jedenfalls im lucigenen Complexe eine grosse Rolle.

1) Ueber diesen Ausdruck vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 188. 1889.

2) Grailich, Krystallogr.-optische Unters. Wien, Hölzel. 1858.

Da die Uransalze in Lösungen keine sichere Fluorescenz zeigen, so lässt sich in ihnen der lucigene Atomcomplex nicht genau bestimmen. Da aber alle fluorescirende Uranylsalze dieselbe Fluorescenzfarbe zeigen, so ist es wohl der Uranylcomplex. Bei den Chininsalzen sind es Verschiebungen innerhalb des Chininradicales, welche das Leuchten hervorrufen, das in verdünnten Lösungen als *Chininion*¹⁾ auftritt, und zwar sowohl innerhalb des zweierthigen wie des einwerthigen. Im festen wie im flüssigen Zustande scheint das zweierthige Ion stärker als das einwerthige zu leuchten.

Die Erscheinungen bei den Chininsalzen wird der eine von uns (Schmidt) in einer besonderen Abhandlung aufzuklären suchen, und vor allem bestimmen, wie weit auch in den festen Salzen Ionen, also geladene Complexe, leuchten. Jedenfalls lehren uns die Beobachtungen an den festen Uran-, Platincyan- und Chininsalzen, dass die Fluorescenz nicht an freie Ionen als solche gebunden ist, ebensowenig wie die Absorption.

II. *Leuchten infolge von chemischen Umlagerungen.* Rufen die auffallenden Strahlen in den getroffenen Körpern chemische Umlagerungen hervor, sodass aus einem Körper *A* ein anderer Körper *B* entsteht, der sich bei der Erwärmung in den ursprünglichen Körper *A* oder einen anderen *C* verwandelt, und entwickelt sich während der Belichtung, oder nach derselben bei einer Erwärmung, Licht, so sind folgende Fälle möglich:

a) Die Bildung des Körpers *B* aus dem Körper *A* ist mit einer Lichtentwicklung verbunden oder die Zersetzung des Körpers *A* selbst.²⁾

Nur während der Beleuchtung tritt ein Leuchten³⁾ ein, es

1) E. Buckingham, Ztschr. f. phys. Chem. 14. p. 129. 1894.

2) In einzelnen Fällen wäre es auch möglich, dass ein Theil der Zersetzungsproducte beim Aufhören der zersetzenden Wirkung sich so wenig aus der gegenseitigen Wirkungssphäre entfernt hat, dass sich unter Lichtentwicklung wieder der Körper *A* zurückbildet.

3) Eine Entscheidung, ob die Zersetzung des Ausgangskörpers in diesem und in anderen Fällen von Lichtentwicklung begleitet ist, hat sich vorläufig nicht erzielen lassen; wir werden deshalb die Betrachtungen so durchführen, als ob die Lichtentwicklung nur bei der Bildung von Substanzen und nicht bei der Zersetzung derselben auftritt.

zeigt sich keine Thermoluminescenz. Die chemische Zersetzung ist vielfach an der Farbenänderung der Substanz zu erkennen.

Hierher gehörige Fälle sind die Leuchterscheinungen bei den Salzen des Bleies, Quecksilbers etc.

b) Die während der Zersetzung der Körper *A* und *B* stets wieder eintretende Rückbildung von *A* bez. die Bildung von *C* ist mit der Lichtentwicklung verknüpft.

Das Leuchten während der Belichtung und die Thermoluminescenz ist von nahezu gleicher Farbe. Hierher gehören die zahlreichen Fälle des Leuchtens von festen Lösungen.

c) Sowohl die Umwandlung des Körpers *A*, als auch seine Rückbildung sind von Lichtentwicklungen begleitet. Das Leuchten während der Belichtung, das der Umwandlung von *A* und das Nachleuchten oder die Thermoluminescenz, die der Rückbildung von *A* bez. der Bildung von *C* entsprechen, sind von verschiedener Farbe.

Hierher gehören z. B. die Vorgänge bei den Alkalichloriden, die eine andere Farbe unter den Kathodenstrahlen zeigen, als bei der Thermoluminescenz.

Bei Schlüssen aus der verschiedenen Farbe des Nachleuchtens und des Leuchtens während der Bestrahlung muss man vorsichtig sein, da eine solche auch bei Gemischen zweier Substanzen auftreten kann.

Man könnte eventuell die Annahme machen, dass die bei a) und b) allgemein, sowie bei c) während der Belichtung beobachteten ausgesandten Lichtstrahlen von Bewegungen der freien Ionen herrühren und nicht von Bewegungen, die erst bei der Verbindung auftreten.

III. *Chemische Umlagerungen, welche das Leuchten bedingen.* Einfluss der Ionisirung, actinoelectrische Erscheinungen.

Betreffs der *chemischen Umlagerungen*, welche sich bei der Erregung abspielen, können verschiedene Fälle eintreten:

a) Es entstehen neue *physikalische Modificationen*. Dies hat der eine von uns früher für das Schwefelcalcium etc. angenommen. Doch dürfte wahrscheinlich hier der weiter unten zu besprechende Fall einer festen Lösung vorliegen.

b) Es tritt unter dem Einfluss der auffallenden Strahlen *Zersetzung im gewöhnlichen Sinne* ein, wie z. B. bei den Halogen-salzen der Alkalimetalle, oder endlich

c) es tritt eine *Ionisirung* ein, die frei werdenden Ionen reagieren dann mit der umgebenden Substanz, bez. lagern sich an dieselbe an und in dieselbe ein; es bilden sich neue Verbindungen infolge der sogenannten Restenergien.

Dieser Vorgang scheint ausnehmend verbreitet zu sein und in vielen Fällen die Ursache für die Luminescenz abzugeben. Mit Hülfe dieser Hypothese erklären sich sehr einfach alle bei den festen Lösungen wahrgenommenen Erscheinungen, wie unten ausführlich gezeigt wird.

Dass in der That unter dem Einfluss einer Bestrahlung eine Ionisirung eintreten kann, die nachher wieder zurückgeht, lässt sich schon aus Versuchen von Sv. Arrhenius schliessen.¹⁾ Er fand, dass Silbersalze während der Belichtung besser leiten als vorher, und dass nach dem Abschliessen der erregenden Strahlen die Substanz wieder die kleinere ursprüngliche Leitfähigkeit besitzt. Die grössere Leitfähigkeit entspricht aber einer grösseren Anzahl von positiv und negativ geladenen Ionen, die sich unter dem Einflusse des Lichtes gebildet haben und die sich dann allmählich wieder vereinen.

Sobald wir nicht für die Electricitätsbewegung in *festen* leitenden Electrolyten, wie den Haloidsalzen des Bleies etc., ganz andere Hypothesen als für diejenige in gelösten machen wollen, wenn wir also vor allem voraussetzen, dass auch bei festen Körpern die Leitung durch freie, unverbundene, und unabhängig vom Strom vorhandene Ionen vermittelt wird, so müssen wir noch eine weitere Annahme machen. Wir müssen voraussetzen, dass die Salze entweder infolge der molecularen Bewegungen zum Theil stets in ihre Ionen dissociirt sind, oder aber wir nehmen an, dass, wie das Lösungsmittel, etwa das Wasser, auf die Molecüle der Electrolyten dissociirend einwirkt, dies auch von dem einen, und zwar dem grösseren Theil der festen Substanz auf den anderen Theil geschieht. Wir hätten dann den ersteren Theil als das feste Lösungsmittel,

1) Sv. Arrhenius, Sitzungaber. d. Wien. Akad. (2) 96. p. 831. 1887; Beibl. 12. p. 119. Die Versuche sind in dem hiesigen Institut mit demselben Resultat von Hrn. Fritsch wiederholt worden, der auch den Einfluss sehr langer Belichtung studirt hat. Die Erklärung von Hrn. Arrhenius für die vorliegende Erscheinung ist eine etwas andere als die oben gegebene.

den letzteren als den gelösten Körper aufzufassen. Hierbei kommen gerade wie bei den flüssigen Lösungen zwei verschiedene Vorstellungen in Betracht. Man kann entweder annehmen, dass schon in den unzersetzten Moleculen Ionen, d. h. electricisch geladene Atome oder Atomcomplexe vorhanden sind, oder dass erst die bei dem Zerfall der Moleculé entstehenden unelectrischen Atome sich unter dem Einfluss der Lösungsmittel in Ionen verwandeln. Bei dem Zerfall unter dem Einfluss des Lichtes könnten auch noch die Lichtstrahlen selbst die Ionisirung durch das Lösungsmittel unterstützen, indem ein Theil der absorbirten strahlenden Energie sich in electricische umsetzt.

Eine Ionisirung tritt wohl sicher bei der Einwirkung des ultravioletten Lichtes und der Kathodenstrahlen auf Haloidsalze der Alkalimetalle etc. auf. Es entweicht das negative Ion Chlor und es bilden sich Subchloride.

Ein grosser Theil des *actinoelectrischen* Erscheinungen, d. h. die Zerstreuung der Electricität unter dem Einflusse von Licht scheint uns auf solchen Ionisirungen zu beruhen.

Im Zusammenhang hiermit steht wohl auch die von Elster und Geitel beobachtete Thatsache, dass bei manchen phosphorescirenden Körpern eine besonders starke Zerstreuung der negativen Electricität eintritt. Die Phosphorescenz ist ein Zeichen dafür, dass das Licht stark ionisirend wirkt und dadurch eine Trennung der vorher verbundenen Ionen hervorruft, von denen dann in diesem Fall secundär das negativ geladene entweicht.

IV. *Leuchten von festen Lösungen.*

a) Allgemeines. Leuchten während und nach der Erregung.

Etwas eingehender wollen wir das *Leuchten von festen Lösungen* behandeln und dabei an ein bestimmtes Beispiel, etwa das Calciumsulfat, das eine Spur Mangansulfat enthält, anknüpfen; dasselbe kathodoluminescirt und thermoluminescirt sehr schön grün.

Das Calciumsulfat besteht wahrscheinlich im festen Zustande aus Complexen von einer grösseren Anzahl von Einzelmoleculen. Zwischen diesen Complexen $(\text{CaSO}_4)_n$ sind die einzelnen Mangansulfatmoleculé eingelagert; bei der kleinen Dielectricitätsconstante des $(\text{CaSO}_4)_n$ sind sie entsprechend

mehrfach geäußerten Anschauungen¹⁾ nur wenig dissociirt. Die Constitution der festen Lösung von MnSO_4 in $(\text{CaSO}_4)_n$ entspricht also derjenigen eines Electrolyten in Amylalkohol.

Erregende Strahlen irgend welcher Art (Kathodenstrahlen, Lichtstrahlen oder Entladungsstrahlen), die auf die Substanz fallen, wirken hauptsächlich auf die *Einzelmoleküle* MnSO_4 und rufen in ihnen je nach ihrer Stärke verschieden grosse Verschiebungen hervor.

Werden die Ionen ganz von einander getrennt, so wandern dieselben in das Lösungsmittel hinein und lagern sich dort an dasselbe an.

Die dabei entstehenden mehr oder weniger lockeren Verbindungen besitzen besondere *Absorptionsspectra*. Hierfür spricht, dass eine Belichtung mit bestimmten infrarothern Strahlen eine Rückverwandlung derselben hervorruft.²⁾

Aehnliche Verhältnisse können übrigens auch bei reinen Salzen eintreten, dort machen sie sich z. B. bei NaCl etc. durch Farbenänderungen der Substanz bemerkbar.

Ein Theil der gespaltenen Ionen verbindet sich schon während der Wirkung der erregenden Strahlen wieder miteinander; bei ihren molecularen Bewegungen kommen stets Zeiten vor, wo sie so gegeneinander und gegen die auffallenden Strahlen gerichtet sind, dass letztere keine Wirkung auf sie ausüben können; hierdurch ist das Leuchten *während* der Belichtung, die sogenannte *Fluorescenz* bedingt. Andere sind unter Einfluss der wirkenden Kräfte so weit in das umgebende Medium gewandert, dass es mehr oder weniger langer Zeit bedarf, bis sie theils infolge rein molecularer Bewegungen, theils infolge der Kräfte zwischen den verschiedenartigen Ionen wieder in die gegenseitige Wirkungssphäre gelangen, dadurch entsteht das *Phosphorescenzlicht*, dessen Dauer selbstverständlich von mannigfachen Umständen abhängt. Ein dritter Theil der Ionen hat sich aber weit voneinander entfernt und wird durch den Einfluss des Lösungsmittels in neuen Lagen festgehalten und geht mit ihm, wie erwähnt, lockere Verbin-

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 1893. p. 491; O. Knoblauch, Wied. Ann. 54. p. 193. 1895.

2) Vgl. hierzu E. Wiedemann, Ueber das Verhalten des Schwefelcalciums gegenüber infrarothern Strahlen, Wied. Ann. 37. p. 227. 1889.

dungen im weitesten Sinne des Wortes ein. Erst wenn durch Erwärmen, Reiben etc. die zwischen diesen beiden wirkenden Kräfte vermindert und die Beweglichkeit erhöht wird, findet eine Wiedervereinigung statt; so erklärt sich die *Thermoluminescenz*.

b) Einfluss der Stärke der Erregung.

Sind die *auffallenden Strahlen* relativ *schwach* (Lichtstrahlen), so kommen die durch sie getrennten Bestandtheile gar nicht oder doch nur wenig aus der gegenseitigen Wirkungssphäre, sondern sie vereinen sich nach dem Aufhören der Erregung sehr schnell wieder miteinander. Da also keine dauernde Veränderung eintritt, so beobachten wir zwar eine helle Phosphorescenz, aber keine Thermoluminescenz. Sind die erregenden Strahlen dagegen von *grosser Wirkung* (Entladungsstrahlen), so entfernen sich die Zersetzungsproducte weit voneinander, kommen in den Bereich des Lösungsmittels und lagern sich hier an. Erst beim Erwärmen verbinden sie sich wieder miteinander; wir haben eine intensive Thermoluminescenz, aber keine oder nur schwache Phosphorescenz. Im zweiten Falle können wir eine mit der Zeit der Erregung sich bis zu einem Grenzwert steigende Thermoluminescenz beobachten; es findet wie bei der photographischen Wirkung des Lichtes eine Summation der Wirkungen statt.

c) Dauer des Nachleuchtens.

Die ganz allgemein gefundene Thatsache, dass *stark erhitzte Präparate viel länger nachleuchten* als gar nicht oder nur schwach erhitzte, erklärt sich folgendermaassen: Unter dem Einfluss der Strahlen wandern die ausgeschiedenen Ionen in das Lösungsmittel hinein; bei den dabei auftretenden *ziemlich starken* Kräften (sie genügen ja, um selbst sehr stabile Verbindungen wie NaCl etc. zu zerlegen) ist die Entfernung, bis zu der sie sich bewegen, nicht allzu sehr abhängig von dem Zustande der festen Substanz, in die sie eingebettet sind; für die Zurückbildung der ursprünglichen Substanz, die unter dem Einfluss *relativ schwacher* Kräfte stattfindet, kommt aber die innere Reibung am Lösungsmittel in hohem Grade in Betracht. Durch das Glühen wird das Lösungsmittel dichter und setzt dadurch den Bewegungen in seinem Innern einen grösseren Widerstand entgegen, als im weniger dichten ungeglühten Zu-

stand, daher das längere Nachleuchten und die stärkere Thermoluminescenz.

d) Spectrum der Luminescenzfarbe.

α) Gleichheit der Farbe bei Photo- und Thermoluminescenz.

Oft beobachten wir beim Leuchten unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen, wo im allgemeinen die physikalischen Vorgänge überwiegen, und bei der Thermoluminescenz, wo chemische Processe in den Vordergrund treten, eine nahezu gleiche Luminescenzfarbe, ähnlich wie bei phosphorescirenden Körpern, die wir während und nach der Belichtung untersuchen. In beiden Fällen sind es Schwingungen innerhalb derselben Atomcomplexe, die nur in verschiedener Weise erregt werden. Ein Analogon haben wir in dem Auftreten bestimmter Verbindungsspectra in Flammen, die zum Theil von einer Chemiluminescenz herrühren.

β) Dass das *Fluorescenzlicht* und das *Phosphorescenzlicht* nicht genau die gleichen Spectra zeigen ¹⁾, ja auch nicht zeigen können, rührt daher, dass die Fluorescenz erzwungenen Schwingungen entspricht, denn die auffallenden erregenden Schwingungen beeinflussen stets die durch sie erregten, bei der Phosphorescenz kommen aber allein für die Schwingungen die Vorgänge innerhalb der einzelnen Molecüle in Betracht ²⁾: *Fluorescenz* und *Phosphorescenz* sind also ihrem Wesen nach nahe verwandte, aber nicht *identische* Vorgänge.

γ) Die so sehr *verschiedenen Luminescenzfarben* ein und derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln (MnSO_4 in CaSO_4 grün, in ZnSO_4 roth, in Na_2SO_4 gelb) oder in demselben Lösungsmittel bei verschieden starker Erhitzung lassen sich in zweierlei Art erklären.

Man kann einmal annehmen, dass z. B. das MnSO_4 mit einigen Molecülen des Lösungsmittels lockere Verbindungen eingeht und dass diese bei der Bestrahlung zerlegt werden. Die Wiederbildung dieser je nach dem Lösungsmittel sich ändernden Körper würde eine verschiedenartige Lichtemission nach

1) Beobachtungen, die hierher gehören, rühren z. B. her von E. v. Lommel, Wied. Ann. 30. p. 479. 1887.

2) Die Verhältnisse liegen ähnlich, wie in dem von H. v. Helmholtz discutirten Fall eines schwingenden Körpers unter dem Einfluss einer äusseren periodischen Kraft H. v. Helmholtz: Tonempfindungen p. 609.

sich ziehen. Andererseits ist es aber auch möglich, dass durch das Lösungsmittel die Schwingung der Gruppe MnSO_4 selbst beeinflusst wird, ähnlich wie dies bei Jod in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff sowie bei zahlreichen fluorescirenden Körpern ¹⁾ der Fall ist. Bei manchen Substanzen wirken wohl beide Ursachen zusammen.

e) Einfluss von Zusätzen.

Die Wirkung der *Zusätze* zu reinen Körpern und festen Lösungen ist, wie erwähnt, eine doppelte; 1. die Intensität der Luminescenz wird erhöht, 2. sie wird vermindert oder gar vernichtet.

Setzen wir zu einem Lösungsmittel L zwei Körper M und N , so entstehen Lösungen von M in L , von L in M und auch eventuell von N in M . Leuchtet nun M in L und L in N und tritt die Combination (NM) zurück, so kann das Leuchten dadurch, dass man N zu der Combination zusetzt, gesteigert werden.

In manchen Fällen freilich übt die Gegenwart von N eine sehr stark dämpfende Wirkung auf die unter dem Einfluss der errgenden Ursachen auftretenden Schwingungen aus. Ihre Energie wird nicht in strahlende Energie, sondern in Wärme umgesetzt. So kathodoluminescirt z. B. ZnSO_4 für sich sehr hell und leuchtet nach; setzt man etwas FeSO_4 etc. zu, so bleibt noch das Leuchten während der Erregung bestehen, das Nachleuchten verschwindet aber.

In noch anderen Fällen kann die Dämpfung so stark werden, dass das Leuchten überhaupt verschwindet. Um im Speciellen den Vorgang der *Dämpfung* zu ergründen, müssen noch besondere Versuche angestellt werden.

F. Resultate.

Die Hauptresultate unserer Untersuchungen sind im Folgenden kurz zusammengestellt.

1. Zahlreiche reine anorganische Körper zeigen eine intensive Kathodoluminescenz und zum Theil auch eine Thermoluminescenz.

1) O. Knoblauch, Wied. Ann. 54. p. 195. 1895.

2. Bei einem Theil dieser Körper tritt eine sichtbare Zersetzung auf, bei einem anderen Theile nicht.

3. Im allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche. Das Säureradical ist nur von Einfluss auf die Intensität des Lichtes. Dass einzelne Salze desselben Metalls leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Cadmium-, die Uransalze etc.

4. Eine wunderschöne Kathodo- oder Thermoluminescenz zeigen sowohl der Farbe wie der Intensität nach eine Reihe fester Körper, welche eine Spur einer zweiten Substanz, so zum Beispiel Mangansulfat, innig eingeschlossen enthalten. Wir fassen dieselben als „feste Lösungen“ im Sinne van't Hoff's auf; dabei ist die in grösserer Menge vorhandene Substanz als Lösungsmittel, die in kleinerer Menge vorhandene als gelöster Körper zu betrachten; zu den festen Lösungen gehören auch die phosphorescirenden Erdalkalisulfide etc.

5. Wir haben eine grosse Anzahl solcher fester Lösungen hergestellt.

6. Die Luminescenzfarbe ist bei festen Lösungen in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängig.

Eine Erscheinung lässt sich mit der Aenderung der Absorptionsspectra und der Fluorescenzfarbe unter dem Einfluss des Lichtes in verschiedenen Lösungsmitteln zusammenstellen.

7. Ein vorheriges Erhitzen wirkt auf die luminescirenden Substanzen in doppelter Weise: a) durch das Erhitzen werden die Substanzen (z. B. Strontiumsulfat) im allgemeinen dichter, bez. in andere Modificationen übergeführt oder b) chemisch verändert.

In beiden Fällen kann die Farbe des Leuchtens durch das Erhitzen wesentlich verändert werden.

8. Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Diese Regel gilt ausnahmslos.

9. Die Helligkeit der Luminescenz von festen Lösungen ist in geringem Maasse von der Concentration abhängig.

10. Für den Einfluss der Temperatur des luminescirenden Körpers auf das Leuchten ergibt sich:

a) die durch die starken Kathodenstrahlen hervorgerufene

Luminescenz bleibt von -80° bis zu den höchsten erreichten Temperaturen ca. 500° erhalten;

b) bei niederen Temperaturen ist die Intensität der Luminescenz¹⁾ grösser als bei höheren;

c) das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temperaturen, es ist bei -80° länger als bei 0° ;

d) die Farbe ändert sich manchmal so, dass zu den bei den niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höheren Temperaturen brechbarere hinzutreten, vgl. $\text{MgSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$, $\text{ZnSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ (Versuche bei niederen Temperaturen).

Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängen der Chemiluminescenz wäre also ähnlich demjenigen auf die Wellenlängen eines in gewöhnlicher Weise glühenden Körpers; auch bei letzterem verschiebt sich das Maximum der Emission mit steigender Temperatur nach dem Violett.

11. Die unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen gebildeten Anordnungen der Moleküle, die beim Erhitzen die Thermoluminescenz bedingen, sind zum Theil recht stabile.

12. Infraroth Strahlen vernichten die Wirkung der Kathodenstrahlen etc., und zwar nicht durch Erwärmung, sondern durch eine in den Bau der Moleküle eingreifende Absorption. Man hat also bei Einwirkung der erregenden Strahlen photochemische Wirkungen einer Art, bei derjenigen der auslöschenden, also der infraroth, solche einer anderen Art, welche in vielen Fällen die Wirkungen der ersten aufheben.

13. Kathodenstrahlen, die in verschiedenen Gasen erzeugt werden, wirken in gleicher Weise.

14. Zusätze können entweder die Luminescenz steigern oder vernichten.

a) Beispiele dafür, dass die Luminescenz reiner Körper durch Zusätze gesteigert oder erst hervorgerufen wird, bieten die festen Lösungen z. B. von MnSO_4 .

b) Dass Zusätze zu reinen Körpern das Leuchten derselben entweder schwächen oder sogar ganz vernichten, zeigt u. a. die Thatsache, dass manche Körper um so schöner leuchten, je vollkommener sie gereinigt sind. Eine besonders stark auslöschende Wirkung üben CuSO_4 , NiSO_4 , FeSO_4 .

¹⁾ Bei Erregung mit den schwächeren Sonnenstrahlen liegen die Verhältnisse etwas anders.

c) Eine Erhöhung der Luminescenz tritt ein bei der festen Lösung von Calciumsulfat mit Mangansulfat nach Zusatz von Zinksulfat.

d) Zusätze von NiSO_4 und manchen anderen Körpern zu festen Lösungen vermindern bez. vernichten die Luminescenzhelligkeit.

15. Zusätze sind manchmal von sehr geringem Einfluss auf die Luminescenzfarbe, dagegen vermögen sie das Nachleuchten fast ganz zu vernichten oder mindestens stark herabzusetzen.

16. Das Spectrum des Luminescenzlichtes ist stets ein continuirliches, es besteht aus Banden, die je nach der Substanz an verschiedenen Stellen des Spectrums liegen.

17. Der durch die Kathodenstrahlen erzeugte Zustand bleibt bei einzelnen Körpern Monate lang bestehen, bei anderen nur Stunden lang. Im Laufe der Zeit geht er im allgemeinen langsam zurück.

18. a) Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv luminescirende Körper leuchten auch unter dem Sonnenlicht, doch nicht so hell, wie unter den Kathodenstrahlen. Substanzen, welche nur eine schwache oder gar keine Kathodoluminescenz besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlicht nicht.

b) Die Photophosphorescenzfarbe der Körper ist fast stets dieselbe wie diejenige der Kathodoluminescenz. Eine Ausnahme macht $\text{ZnSO}_4 + x\text{MnSO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4$.

c) Wie die Kathodoluminescenz, so wird auch die Phosphorescenz durch kleine Zusätze vernichtet.

d) Die von uns untersuchten festen Lösungen, vor allem von MnSO_4 etc., leuchten nach der Erregung durch Sonnenlicht alle ziemlich kurze Zeit, kaum 1 Secunde, nach.

e) Eine Thermoluminescenz konnte bei den von uns untersuchten Körpern nach Erregung durch das Sonnenlicht nicht beobachtet werden.

19. Für feste Lösungen ist die Stokes'sche Regel für die Beziehung zwischen erregendem und erregtem Licht gültig.

20. Für die Erregung durch Entladungsstrahlen, d. h. Strahlen besonderer Art, die von Funken und Entladungen in verdünnten Gasen ausgehen, ergibt sich:

a) Aendert man die Intensität der erregenden Entladungs-

strahlen durch Annähern der Substanz an den Funken, durch Vergrössern der Funkenstrecke, durch Einschalten von Condensatoren, so nimmt mit zunehmender Intensität die Thermoluminescenz zu.

b) Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung wächst die Intensität der Thermoluminescenz und nähert sich einem Maximum.

c) Innerhalb gewisser Grenzen lässt sich eine geringere Intensität durch eine längere Bestrahlung ausgleichen.

d) Ein längeres Nachleuchten ist nicht nachzuweisen, trotzdem man ein solches bei der starken Luminescenz hätte erwarten sollen.

e) Während also bei der Photoluminescenz eine helle Phosphorescenz und keine Thermoluminescenz vorhanden ist, zeigt sich bei der Erregung durch Entladungsstrahlen kein oder nur geringes Nachleuchten, wohl aber eine helle Thermoluminescenz.

21. Zum Schluss wird der Versuch gemacht, die oben aufgeführten Erscheinungen zu erklären.

Erlangen, im Juli 1895.

4. *Ueber die Absorption der Kathodenstrahlen; von P. Lenard.*

Seit in den Metallen zum ersten male feste Körper gefunden wurden, welche für Kathodenstrahlen durchlässig sind, gelang es, die Durchlässigkeit auch anderer Stoffe zu prüfen. Es zeigte sich, dass nicht etwa die Metalle allein, sondern dass so gut wie alle feste Körper durchstrahlt werden, aber alle nur in ganz dünnen, zarten Schichten; kein einziger fester Körper fand sich, der gegen Kathodenstrahlen sich verhielte wie etwa Glas gegen Licht. Viel durchlässiger als die festen Körper waren dagegen die gasförmigen. Hier maassen die durchstrahlbaren Strecken schon nach Centimetern; sie gaben so ein leicht zu erhaltendes relatives Maass ab für die Durchlässigkeit. So gemessen zeigte sich die Durchlässigkeit in Zusammenhang mit der Dichte der gasförmigen Medien insofern, als jedesmal ein dünneres Gas durchlässiger war als ein dichteres. Es schien mir nun, dass dieser Zusammenhang nicht nur noch schärferer Fassung fähig sei, sondern dass er auch über den Gaszustand hinaus sich fortsetze bis in das Bereich der sehr dichten, festen Körper. Dies veranlasste mich, die Durchlässigkeit einer grösseren Anzahl gasförmiger und fester Medien nunmehr quantitativ zu untersuchen und sie zurückzuführen auf ein bestimmt zu definirendes, absolutes Maass, als welches wir das Absorptionsvermögen einführen werden. Die sogleich mitzutheilenden Resultate lassen sich nun in der That zusammenfassen in den Satz: dass das Verhältniss zwischen dem Absorptionsvermögen und der Dichte für alle Medien angenähert gleich ist einer und derselben Constanten für dieselbe Art von Kathodenstrahlen, — welches auch der Aggregatzustand des Mediums sei und aus welchem Stoffe es auch bestehen möge.

Nur einen angenäherten Ausdruck der Wirklichkeit bietet der Satz nach den bisherigen Erfahrungen. Sind aber auch die Schwankungen des als constant bezeichneten Verhältnisses von Medium zu Medium in einzelnen Fällen nicht unbedeutend

grösser als dessen wahrscheinliche Unsicherheit, so sind sie doch verschwindend klein im Vergleich zu dem ganzen Gültigkeitsbereiche des Satzes, innerhalb dessen Dichten und Absorptionsvermögen um das Zehnmillionenfache variiren von der verdünntesten, eben merklich absorbirenden Luft bis zum dichten, fast undurchlässigen festen Golde.

Wie die Trägheit und die Schwere erscheint somit die Absorption der Kathodenstrahlen als eine Aeussderung der Masse der Materie; stoffliche Beschaffenheit und innerer Bau derselben, dem Lichte gegenüber so einflussreich, kommen hier, wenn überhaupt, so doch erst in zweiter Annäherung in Betracht.

1. Treten Kathodenstrahlen aus dem Fenster eines Entladungsrohres von der in einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebenen Einrichtung in den Beobachtungsraum und ist dieser Raum erfüllt von einem absorbirenden Medium, so wird die Intensität der Strahlen mit zunehmender Entfernung r vom Fenster abnehmen aus zwei verschiedenen Gründen, erstens nämlich infolge der allseitigen Ausbreitung vom fast punktförmigen Fenster aus und zweitens infolge der Absorption. Die erste Ursache wird die Intensität abnehmen lassen wie die Grösse $1/r^2$; die einfachste Annahme, welche man bezüglich der zweiten machen kann, ist diese, dass auf gleichen Wegen gleiche Bruchtheile der Intensität verloren gehen, dass dieselbe also abnimmt wie die Grösse e^{-ar} , wobei a eine das Medium charakterisirende Constante ist, welche wir das Absorptionsvermögen des Mediums für Kathodenstrahlen nennen wollen. Beide Ursachen wirken in unseren Versuchen gleichzeitig; es wird daher für die Intensität J der Strahlen in der Entfernung r vom Fenster die Gleichung gelten

$$J = J_0 \frac{e^{-ar}}{r^2},$$

worin J_0 eine Constante ist, welche die Anfangsintensität der Strahlen charakterisirt.

Die in diese Gleichung gelegten Annahmen sind es, von welchen aus wir unsere Versuche betrachten werden. Wir befinden uns dabei nicht im Widerspruch mit den über die

1) P. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 227. 1894.

krummlinige Ausbreitung der Strahlen gemachten Erfahrungen, wofern nur in den Versuchen undurchlässige Körper den benutzten Theilen des Beobachtungsraumes genügend fern bleiben. Diejenigen Versuche, welche geeignet sind, jene Grundannahmen zu prüfen, und welche dieselben mindestens als erste Annäherung bestätigen, sollen im Verlaufe der Arbeit noch näher bezeichnet werden.

Gasförmige Medien.

2. Das Absorptionsvermögen der atmosphärischen Luft und das des Wasserstoffgases habe ich bei verschiedenen Drucken in folgender Weise zu ermitteln gesucht. Es sei der Beobachtungsraum zunächst erfüllt mit dem zu untersuchenden Gase und es werde in ihm diejenige Lage eines phosphorescenzfähigen Schirmes aufgesucht, in welcher er durch die Kathodenstrahlen eben noch bemerkbar erleuchtet wird; seine Entfernung vom Fenster sei dann r . Nun wurde der Beobachtungsraum vollständig evacuirt und dann von neuem jene Grenzentfernung des Schirmes aufgesucht; sie sei nunmehr $r_0 > r$. Dann gelten die beiden Gleichungen: für den gaserfüllten Raum

$$i = J_0 \frac{e^{-ar}}{r^2},$$

für den leeren Raum

$$i = J_0 \frac{1}{r_0^2},$$

in welchen i diejenige Intensität der Strahlen bezeichnet, welche den benutzten Schirm eben noch wahrnehmbar erleuchtet. Durch Elimination der Constanten i/J_0 ergibt sich das Absorptionsvermögen des Gases:

$$a = (2/r)(\log r_0 - \log r).$$

Ueber Versuche, wie sie hier gefordert werden, habe ich früher schon berichtet¹⁾, es finden sich deren Resultate hier nochmals verzeichnet in den beiden ersten Spalten der folgenden Tab. I und II. Dabei ist die zum Drucke Null gehörige Strahllänge r_0 (letzte Zeilen der Tabellen) gleichgesetzt dem Mittelwerthe der vier Strahllängen 140, 133, 131, 130 cm, welche bei den Drucken 0,019 bez. 0,0083 mm in Luft und

1) P. Lenard, l. c. p. 252.

0,030 bez. 0,0164 mm in Wasserstoffgas gemessen wurden und welche keinerlei Abhängigkeit vom Drucke oder Gase mehr erkennen lassen, vielmehr bis auf die unvermeidliche Unsicherheit einander gleich sind.

Tabelle I.
Atmosphärische Luft.

Druck p	Strahlänge r	Absorptions- vermögen a	Von 1 cm durchgelassen $100 \cdot e^{-a}$	$\frac{a}{p}$
mm	cm	cm ⁻¹	Proc.	
760	2,35	3,43	3,2	0,00452
331	4,53	1,55	21,3	0,00467
165	8,38	0,661	51,6	0,00400
83,7	12,1	0,396	67,3	0,00473
40,5	17,1	0,235	78,5	0,00579
19,3	27,2	0,117	89,0	0,00604
10,0	49,5	0,0400	96,07	0,00400
2,7	73,0	0,0166	98,35	0,0061
0,78	107	0,00416	99,93	0,0053
0	133,5 = r_0		Im Mittel 0,00502	

Tabelle II.
Wasserstoffgas.

Druck p	Strahlänge r	Absorptions- vermögen a	Von 1 cm durchgelassen $100 \cdot e^{-a}$	$\frac{a}{p}$
mm	cm	cm ⁻¹	Proc.	
760	10,6	0,479	61,9	0,000630
335	21,1	0,175	82,0	0,000522
167	32,4	0,0873	91,64	0,000522
88	38,8	0,0637	93,83	0,000723
42,2	56,1	0,0309	96,96	0,000733
20,3	74,9	0,0154	98,47	0,000757
10,3	96,8	0,00664	99,33	0,000644
3,3	122	0,00149	99,86	0,00045
0	133,5 = r_0		Im Mittel 0,000623	

Die berechneten Absorptionsvermögen a finden sich nun in der dritten Spalte der Tabellen und daneben zur besseren Veranschaulichung die Werthe von $100 e^{-a}$, welche angeben, wie viele Procente der in eine Gasschicht von 1 cm Dicke senkrecht eintretenden Strahlen von ihr hindurchgelassen werden.

Man sieht z. B., dass dies bei atmosphärischer Luft von gewöhnlichem Druck nicht mehr als 3,2 Proc. sind, dass dagegen bei $\frac{1}{4}$ atmosphärischem Druck schon nahezu die Hälfte der Strahlen hindurchgeht, während Wasserstoffgas schon bei gewöhnlichem Drucke 62 Proc. hindurchlässt.

Bildet man nun jedesmal das Verhältniss zwischen Absorptionsvermögen und Druck, wie es die letzten Spalten der Tabellen unter a/p enthalten, so findet man, dass dasselbe für jedes der beiden Gase eine vom Druck unabhängige Grösse ist. Die vorhandenen Schwankungen entsprechen der Unsicherheit der beobachteten Strahlängen, welche nach den Unterschieden der Einzelmessungen auf ± 5 Proc. zu schätzen war und welche hauptsächlich in der Schwierigkeit beruht, die Anfangsintensität der Strahlen völlig constant zu halten. Aus dieser Unsicherheit folgt nämlich für das Absorptionsvermögen a eine solche von ± 5 Proc. bei Luft, von ± 6 Proc. bei Wasserstoffgas von 760 mm Druck, und dieselbe wächst mit abnehmendem Druck; sie wird beispielsweise gleich ± 10 Proc. bei Luft, ± 21 Proc. bei Wasserstoffgas von 10 mm Druck, und die gleichen Angaben gelten für das Verhältniss a/p . Wesentlich grössere Unterschiede als die hiernach zu erwartenden finden sich unter den Werthen von a/p aber nicht vor. Auch zeigen die vorhandenen Abweichungen derselben von deren Mittel keinerlei Gang, während doch Absorptionsvermögen sowohl als Druck bei Luft um das 1000fache, bei Wasserstoffgas um das 200fache ihres Endwerthes variirten.

Wir entnehmen daher unseren Versuchen das Resultat, dass das Absorptionsvermögen eines Gases seinem Drucke, oder, was dasselbe, seiner Dichte proportional ist. Oder in anderen Worten: Schliessen wir eine gegebene Gasmenge in einen Cylinder mit verstellbarem Stempel ein, so bleibt die Durchlässigkeit dieser Gassäule längs ihrer Axe stets die gleiche, wie auch durch Verstellen des Stempels das Gas comprimirt oder verdünnt werde. Dieselbe Gasmasse absorbirt bei allen Drucken gleichviel Kathodenstrahlen.

3. Hauptsächlich in der Absicht, die vorangestellten Grundannahmen (1) zu prüfen, habe ich das Absorptionsvermögen der atmosphärischen Luft von gewöhnlichem Druck auch noch in anderer Weise zu bestimmen gesucht. Der Grundgedanke

des Verfahrens war dieser. Gelingt es, durch einen passenden Schirm die Intensität der aus dem Fenster in die freie Luft tretenden Strahlen in bekanntem Verhältnisse abzuschwächen, so genügt es zur Auffindung des Absorptionsvermögens der Luft die Grenzentfernungen festzustellen, bis zu welchen die Strahlen mit und ohne Zwischenschaltung jenes Schirmes eben noch sich bemerkbar machen. Schwäche nämlich der Schirm die Intensität auf $1/n$ ab und seien r und R jene beiden Grenzentfernungen, vom Fenster aus gemessen, so ist, in den sonst gebrauchten Zeichen, ohne Zwischenschaltung des Schirmes

$$i = J_0 \frac{e^{-aR}}{R^2},$$

mit Zwischenschaltung des Schirmes

$$i = \frac{1}{n} J_0 \frac{e^{-ar}}{r^2},$$

woraus das Absorptionsvermögen a der Luft folgt:

$$a = \frac{1}{R-r} \log \frac{n r^2}{R^2}.$$

Der Schirm, welcher die Abschwächung in bekanntem Verhältnisse bewirken sollte, war ein siebartig durchlöcherter, übrigens undurchlässiges Metallblech. Die diffuse Ausbreitung der Strahlen in freier Luft bewirkt dabei, dass ihre Intensität nach Durchsetzung des Schirmes sich alsbald wieder gleichmässig vertheilt, sodass derselbe nicht anders wirkt, als wäre er auf seiner ganzen Fläche gleichmässig durchlassend. Der Versuch ergab in der That, dass es für die Erhellung und besonders auch für die Grenzentfernung des phosphorescenzfähigen Schirmes¹⁾ gleichgültig ist, in welcher Entfernung zwischen ihm und dem Fenster der durchlöcherter Schirm sich befindet, wofern er nur keinem von beiden näher gebracht wird als bis auf 1 cm. Die Löcher des Schirmes waren an den Eckpunkten eines mit der Theilmaschine auf das Metallblech aufgetragenen quadratischen Netzes von 3,37 mm Seitenlänge sorgfältig rund und glatt gebohrt; sie maassen im Mittel aus acht gut übereinstimmenden Messungen 0,461 mm im Durchmesser. Hieraus

1) Es wurde als solcher stets mit Pentadecylparatolyketon getränktes Seidenpapier benutzt; da dasselbe durchscheinend ist, kann es von der dem Fenster abgewandten Seite her beobachtet werden.

ergiebt
den O
Schirm
Leucht
mit g
ein sch
Grenz
D
Arten
Verdü
werden
den vo
welche
bunden
Result

M
Strahl
bei hö
die abl
die al
sehr k
vermö
vollkor
Erfahr
bei de
nur w
schon

ergibt sich, dass $0,0148 = 1/n$ der Fläche des Schirmes von den Oeffnungen freigelassen wird. Der phosphoreszenzfähige Schirm war zum Ausschlusse von Täuschung durch das schwache Leuchten der Luft auf der dem Fenster zugewandten Seite mit gewöhnlichem Blattaluminium belegt, darüber nur noch ein schattenwerfender Steg befestigt, was das Aufsuchen der Grenzlage erleichterte.

Der Versuch wurde nun durchgeführt für drei verschiedene Arten von Kathodenstrahlen, wie sie bei drei verschiedenen Verdünnungen der Luft im benutzten Entladungrohr erzeugt werden. Zur Festlegung dieser Verdünnung diente, wie bei den vorhergehenden und ferneren Versuchen, die Funkenlänge, welche zwischen zwei mit den Electroden des Rohres verbundenen Messingkugeln zu erhalten war. Folgendes sind die Resultate:

Tabelle III.

Atmosphärische Luft, 760 mm Druck.

Funken- länge	Strahlängen		Absorptions- vermögen der Luft α
	ohne Metallschirm R	mit Metallschirm r	
cm	cm	cm	cm ⁻¹
2,6	3,90	3,00	4,10
2,8	4,27	3,20	3,40
3,0	4,83	3,65	3,10

Man sieht, dass die Absorption in der Luft für verschiedene Strahlenarten verschieden gross ausfällt, und zwar sind die bei höheren Drucken erzeugten Strahlen — also, nach früherem, die ablenkbareren und diffuser in Gasen verlaufenden Strahlen — die absorbirbareren. Die benutzten Druckunterschiede sind sehr klein, die entsprechenden Unterschiede im Absorptionsvermögen der Luft verhältnissmässig gross. Dies entspricht vollkommen der an gewöhnlichen Entladungsröhren gemachten Erfahrung. Es entwickeln sich in denselben die Kathodenstrahlen bei den niedersten Drucken zu Meterlänge, während sie bei nur wenig höherem Drucke, sagen wir bei $\frac{1}{3}$ mm Druck, schon nach Durchlaufung weniger Millimeterlängen in Bildung

des Glimmlichtes sich erschöpft haben. Die Durchlässigkeit der im Entladungsrohre enthaltenen Luft ändert sich innerhalb solcher Druckgrenzen nach unseren Erfahrungen nicht entfernt in solchem Maasse; und ebensowenig liefert die Annahme verschiedener Intensität der erzeugten Strahlen eine zulässige Erklärung des Verhaltens.¹⁾ Eine mögliche und ausreichende Erklärung desselben liegt dagegen darin, dass den Strahlen selbst, welche bei verschiedenen Drucken erzeugt wurden, verschiedene Absorbirbarkeit zukommt.

Vergleichen wir nun den jetzt und den vorher gefundenen Werth des Absorptionsvermögens der Luft. Wir haben dazu die zweite Zeile der Tab. III zu wählen, denn es war in den vorhergehenden Versuchen (wie in allen noch zu beschreibenden, wo nichts anderes bemerkt) die Funkenlänge constant gleich 2,8 cm gehalten und dasselbe Entladungsrohr benutzt worden. Wir finden die Uebereinstimmung der beiden Resultate, 3,40 und 3,43 (Tab. I), besser als sie zu erwarten war, sehen also die über den Intensitätsverlauf gemachten Grundannahmen (1) insoweit bestätigt.

4. Die Absorptionsvermögen einer grösseren Anzahl von Gasen von gewöhnlichem Drucke habe ich mit dem nun bekannten Absorptionsvermögen der atmosphärischen Luft verglichen in der Weise, dass die Grenzlagen eines phosphoreszenzfähigen Schirmes, in welchen er eben noch sichtbar aufleuchtete, aufgesucht wurden in dem betreffenden Gase und unter sonst möglichst unveränderten Umständen in Luft. Sind bez. G und L die beiden so bestimmten Strahlenlängen, g das Absorptionsvermögen des Gases, l das der Luft, im übrigen die Bezeichnungen die früheren, so hat man im Gase

$$i = J_0 \frac{e^{-gG}}{G^2},$$

in der Luft

$$i = J_0 \frac{e^{-lL}}{L^2},$$

also das Absorptionsvermögen des Gases:

$$g = \frac{2}{G} \log \frac{L}{G} + l \frac{L}{G}.$$

¹⁾ Vgl. l. c. p. 257.

Wassersto

Grubeng

Ammonia

Kohlenor

Oelbild.

Stickstoff

Atm. Lu

Sauerstof

Schwefel

Kohlensä

Stickoxy

Schweifig

ge

Zur Ausführung der Versuche war senkrecht an die Fensterwand ein 30 cm langes, 3 cm weites Glasrohr gekittet, aus welchem die Luft durch viertelstundenlanges Durchleiten des zu untersuchenden Gases verdrängt werden konnte. In dem Rohre war der phosphoreszenzfähige Schirm von aussen her mit Hülfe eines Magneten verschiebbar.¹⁾ Es wurde zunächst die Grenzlage des Schirmes fünfmal in Luft aufgesucht, dann, nach vollendeter Gasfüllung und bei noch weiter durchströmendem Gase zehnmal in dem Gase, schliesslich, nachdem das Gas wieder entfernt worden war, wieder fünfmal in Luft. Die Mittelwerthe der gemessenen Entfernungen vom Fenster finden sich unter *L* und *G* in der folgenden Tab. IV

Tabelle IV.

Verschiedene Gase bei atmosphärischem Drucke.

Gase	Dichte (Mol.-Gw.) <i>M</i>	Strahlänge		Absorpt.- Verm. <i>g</i>	$\frac{g}{M}$	Spaltbild
		in Luft <i>L</i>	im Gase <i>G</i>			
		cm	cm	cm ⁻¹		
Wasserstoff H_2	2,00	4,28	23,80	0,473		
		4,33	24,50	0,463		
		3,75	19,74	0,483		
		Im Mittel 0,473			0,237	
Grubengas CH_4	15,97	3,90	6,30	1,97	0,124	
Ammoniak NH_3	17,01	4,23	5,56	2,51	0,148	
Kohlenoryd CO	27,92	4,24	4,26	3,40	0,122	
Oelbild. Gas C_2H_4	27,94	4,52	4,23	3,70	0,132	
Stickstoff N_2	28,02	5,03	5,40	3,18	0,113	
Atm. Luft	28,88			3,42	0,118	
Sauerstoff O_2	31,92	4,75	4,15	4,01	0,126	
Schwefelwasserst. H_2S	33,98	3,92	3,27	4,22	0,124	
Kohlensäure CO_2	43,89	5,60	3,95	5,04	0,115	
Stickoxyd N_2O	43,98	4,03	3,17	4,49	0,102	
Schweflige Säure SO_2	63,90	4,33	1,93	8,51	0,133	
				Im Mittel 0,133		

0 5 10 15 mm.



1) Der Apparat gleicht einem l. c. p. 249 u. Taf. IV Fig. 8 daselbst genauer beschriebenen.

eingetragen. Daneben stehen unter g die daraus berechneten Absorptionsvermögen. Die Gase sind nach zunehmender Dichte M geordnet, nahezu gleich dichte Gase durch Klammern verbunden.

Man ersieht, dass wie die Dichten so auch die Absorptionsvermögen eine zunehmende Reihe bilden, bis auf Unregelmässigkeiten innerhalb der nahezu gleich dichten Gase. Diese Unregelmässigkeiten scheinen etwas grösser zu sein, als sie nach der Uebereinstimmung wiederholter Messungen an demselben Gase zu erwarten wären, doch sind die Schwierigkeiten, genau dieselbe Art von Kathodenstrahlen immer wieder in gleicher Intensität zu erzeugen, zu gross, als dass die an-

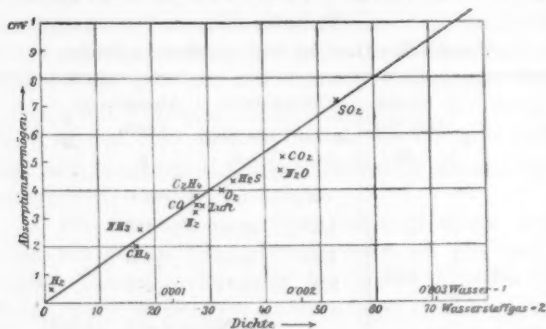


Fig. 1.

gewandte Methode Aussicht hätte, unzweifelhaft zu entscheiden, ob jene gleich dichten Gase thatsächlich etwas verschiedene Absorption besitzen.

Bildet man den Quotienten g/M aus Absorptionsvermögen und Dichte für jedes einzelne Gas, so findet man nahezu constante Grössen, wie in der vorletzten Spalte der Tabelle verzeichnet. Die Dichten als Abscissen, die Absorptionsvermögen als Ordinaten aufgetragen ergeben eine Punktreihe, welche einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden sehr nahe liegt (vgl. Fig. 1). Relativ die grösste Abweichung zeigt hierbei das Wasserstoffgas. Es ist mir nicht gelungen diese Abweichung auf Unvollkommenheiten der Methode zurückzuführen; es scheint hier eine bestimmte Andeutung dafür vorhanden, dass das Absorptionsvermögen ausser durch die

Dichte auch noch mitbestimmt sei durch die besondere Natur des Mediums. Ich vermuthete anfangs, dass geringe Verunreinigungen des benutzten Wasserstoffgases mit viel dichteren Gasen das grosse Absorptionsvermögen desselben verursacht hätten, aber aus besonders reinen Materialien bereitetes und durch geeignete Waschflüssigkeiten besonders vorsichtig gereinigtes Gas gab wieder nur die gleichen Resultate. So entspricht die zweite und dritte Zeile der Tabelle dem besonders gereinigten Gase, die erste dem vielleicht weniger reinen; man bemerkt keinen Unterschied.

Der Mittelwerth der drei für Wasserstoffgas erhaltenen Werthe des Absorptionsvermögens, 0,473, stimmt sehr befriedigend überein mit dem früher (2) in ganz anderer Weise gefundenen, 0,479 (Tab. II), was wiederum unsere Grundannahmen rechtfertigt.

Es schien mir von Interesse, auch diejenige verdichtete Form des Sauerstoffgases zu prüfen, welche man als Ozon kennt. Durch ausgiebige Entladungen in einer gewöhnlichen Ozonisirungsröhre sehr stark ozonisirtes Sauerstoffgas wies jedoch keinen sicher bemerkbaren Unterschied auf gegen nicht ozonisirtes. Man weiss indessen, dass der Ozongehalt solchen Gases nicht allzugross ist, und er hätte müssen nahe an 20 Proc. oder mehr betragen um der Dichtenänderung entsprechend sicher bemerkbar zu werden.

Es war bei diesen Versuchen über die Absorption der Gase zugleich auch Vorkehrung getroffen, ein Urtheil über deren Trübung zu gewinnen. Der phosphorescenzfähige Schirm hatte dazu die Einrichtung, welche Fig. 2 zeigt. Der obere Theil *oo* des Schirmes dient nur zum Aufsuchen der Grenzlage, er ist wieder mit Aluminiumblatt und dem schattenwerfenden Stege *ss* belegt. Die untere Hälfte des Schirmes dagegen soll zur Untersuchung der Trübung dienen. Sie ist dazu an der dem Fenster zugewandten Seite durch passend zusammengefügte undurchlässige Metallbleche *kk* zu einer halbcylinderförmigen Kammer vervollständigt. Die Vorderwand dieser Kammer lässt die millimeterbreite Spalte *σσ* frei, durch

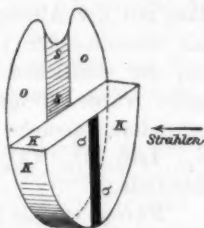


Fig. 2.

welche die Kathodenstrahlen treten müssen um zur phosphoreszenzfähigen Hinterwand zu gelangen, woselbst sie ein Bild der Spalte entwerfen. Die Breite und Verwaschenheit dieses Bildes lässt die Trübung des Gases beurtheilen. Damit die Kammer leicht mit dem Gase sich fülle, waren noch einige andere kleine Oeffnungen in deren Wänden angebracht, und eine auf den Schirm aufgetragene Scale erleichterte die Bestimmung der Breite des Spaltbildes. Die Helligkeitsvertheilung der Spaltbilder in den verschiedenen Gasen findet sich in der für Spectrallinien üblichen Weise graphisch dargestellt in der letzten Columnne der Tab. IV. Die Spalte selbst stand dabei stets 10 mm vom Fenster ab, der auffangende Schirm 5 mm weiter, also 15 mm vom Fenster. Man sieht, dass mit der Absorption zugleich auch die Trübung der Gase mit zunehmender Dichte regelmässig zunimmt, unabhängig von der stofflichen Beschaffenheit des Gases.¹⁾ Diese Thatsache wurde übrigens schon früher festgestellt durch eingehendere Versuche an einer geringeren Zahl von Gasen (H_2 , N_2 , Luft, O_2 , CO_2 , SO_2) in gewöhnlichem und verdünntem Zustande.

Fassen wir die für die Absorption und die für die Trübung der Gase gefundenen Resultate zusammen, so können wir sagen, dass die Ausbreitungsweise einer bestimmten Art von Kathodenstrahlen in einem Gase in erster Annäherung vollständig bestimmt ist durch dessen Dichte; zwei verschiedene gasförmige Medien, welche der Bedingung genügen (bei gleicher Temperatur) gleich dicht zu sein, sind den Kathodenstrahlen gegenüber in nichts voneinander verschieden.

Feste Medien.

5. Zunächst untersuchte ich die Absorption im Aluminium. Es wurden hierzu Blätter dieses Metalles zwischen Fenster und Schirm in freier Luft eingeschoben und wieder die Entfernung des Schirmes vom Fenster aufgesucht, bis zu welcher er eben noch sichtbar erleuchtet wurde. Sei diese Entfernung r , dieselbe ohne Zwischenschiebung der Metallschicht R , δ die

1) Vielleicht reihen sich auch die festen Medien hier ein; die Metalle wenigstens wurden von Hertz sehr trübe gefunden (Ges. Schriften 1. p. 358), entsprechend ihrer grossen Dichte.

Dicke der Schicht, dann ist in der früheren Bezeichnungsweise ohne Metallschicht

$$i = J_0 \frac{e^{-lR}}{R^2},$$

mit der Metallschicht

$$i = J_0 \frac{e^{-lR - a\delta}}{r^2},$$

also das Absorptionsvermögen des Metalles:

$$a = \frac{1}{\delta} \left[l(R - r) + \log \frac{R^2}{r^2} \right].$$

In dieser Weise wurden Aluminiumblätter von sehr verschiedener Dicke untersucht. Zuvor aber prüfte ich, ob es gleichgültig sei für die Grenzlage des Schirmes, an welcher Stelle zwischen ihm und dem Fenster die Aluminiumschicht eingeschoben wird. Diese Forderung unserer Formeln traf in der That zu; im Besonderen war es gleichgültig, ob die Aluminiumschicht ganz dicht am Fenster oder ganz dicht am Schirme anlag.¹⁾

Die Resultate der Versuche an verschiedenen dicken Aluminiumschichten waren nun die in der folgenden Tabelle verzeichneten. Die Dicken δ sind dabei nach Gewicht und Fläche der Blätter unter Annahme der Dichte 2,70 berechnet; die Strahllängen r und R sind Mittelwerthe wiederholter abwechselnder Einstellungen.

Tabelle V.
Aluminium.

Absorbirende Schicht	Dicke derselben δ	Strahllängen		Absorpt. Verm. a	Durchgelassener Bruchth. $e^{-a\delta}$	Funkenlängen
		R	r			
	mm	cm	cm	cm ⁻¹		cm
Mittelstarke Alum.-Folie (Fensterdicke)	1 fach	0,00276	6,01	5,30	9700	$\frac{1}{15}$ 3,2
	2 "	0,00552	6,37	5,43	6400	$\frac{1}{35}$ 3,4
	4 "	0,01104	7,0	5,0	6800	$\frac{1}{1890}$ 3,2
	8 "	0,02208	6,08	2,45	6500	$\frac{1}{15500000}$ 3,2
Starke Aluminium-Folie	1 "	0,00424	5,50	4,60	8100	$\frac{1}{31}$ 3,1
	2 "	0,00848	5,83	4,17	7500	$\frac{1}{875}$ 2,9
	4 "	0,01696	4,6	2,1	6000	$\frac{1}{25100}$ 2,5
	8 "	0,03392	6,6	1,4	6200	$\frac{1}{1200000000}$ 3.1

1) Der phosphoreszenzfähige Schirm wird als schon mit einem gewöhnlichen Aluminiumblatte belegt vorausgesetzt, anderenfalls Täuschung durch Reflexion des Phosphoreszenzlichtes nicht ausgeschlossen wäre.

Man ersieht zunächst aus der vorletzten Spalte wie sehr verschieden durchlässig die einzelnen benutzten Schichten waren. Dennoch ergaben sie alle so nahe denselben Werth für das Absorptionsvermögen a , als es erwartet werden kann; die Grundannahmen erweisen sich also wieder als bestätigt. Die vorhandenen Unterschiede der Werthe von a finden ihre genügende Erklärung in der Schwierigkeit, die vorausgesetzte Constanz der Anfangsintensität einzuhalten. Am wenigsten genau sind die mit den dünnsten Schichten erhaltenen Resultate, wegen der Kleinheit des Werthes von $R-r$. Es erscheint gleichgültig, aus wie vielen Blättern die absorbirende Schicht zusammengesetzt war; eine etwaige Oberflächenabsorption oder ein Einfluss von Reflexionen an den Grenzflächen gibt sich nicht zu erkennen.

Es ist zu bemerken, dass die einzelnen Versuche (Zeilen) der Tabelle mit verschiedenen Arten von Kathodenstrahlen ausgeführt wurden, denn es war die Luftverdünnung und daher die Potentialdifferenz zwischen den Electroden des Entladungsröhres nicht in jedem Versuche dieselbe gewesen. Sie findet sich in der letzten Spalte der Tabelle angegeben, bemessen durch Funkenlängen. Den kürzeren Funkenlängen entsprechen Kathodenstrahlen, welche von Luft stärker absorbirt werden (3); die für Aluminium gefundenen Absorptionsvermögen erscheinen dagegen unabhängig von der Funkenlänge, wie man findet, wenn man sie nach aufsteigenden Funkenlängen ordnet. Hieraus folgt, dass Kathodenstrahlen, welche in Luft stärker absorbirt werden als andere, auch in Aluminium stärker absorbirt werden und zwar sehr nahezu im selben Verhältnisse stärker. Denn unser Verfahren ist im wesentlichen eine Vergleichung der Absorption im Aluminium mit der in Luft.¹⁾ Dies Resultat rechtfertigt es a posteriori, dass bei der Berechnung der Tabelle dem Absorptionsvermögen der Luft durchweg derselbe Werth $l = 3,42 \text{ cm}^{-1}$ beigelegt wurde und weiterhin, dass wir nun sämtliche erhaltene Werthe des Absorptionsvermögens des Aluminiums — oder deren Mittelwerth — als für diejenige besondere Art von Kathodenstrahlen

1) Das logarithmische Glied in der Formel für a ist in allen Fällen klein gegen das andere.

geltend ansehen, welcher in Luft das angegebene Absorptionsvermögen zukommt.

Wir finden somit das Absorptionsvermögen des Aluminiums $7150:3,42 = 2090$ mal so gross als das der Luft. Die Dichte des Aluminiums ist die $2,70:0,00123 = 2200$ fache der Luft. Die Absorption im Aluminium ist also sehr nahe diejenige, welche nach dem Früheren (2) für irgend ein Gas von der Dichte des Aluminiums zu erwarten wäre; wir finden die Proportionalität zwischen Dichte und Absorptionsvermögen über den veränderten Aggregatzustand hinaus fortgesetzt.

6. Diese Uebereinstimmung wird man freilich erst dann für mehr als zufällig halten, wenn sie bei einer Reihe anderer fester Körper wiederkehrt. Dies zu zeigen, genügt nunmehr der Nachweis, dass verschiedene feste Medien unter sich und mit dem Aluminium verglichen wieder proportional ihrer Dichte absorbieren.

Vergleichen wir zunächst einige Metalle miteinander. Durch Ueber-einanderlegen einer geeigneten Auswahl von Metallblättern, deren Dicke durch Wägung bestimmt worden war, stellen wir uns vier Streifen

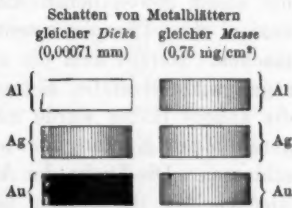


Fig. 3a. Fig. 3b.

her von genau gleicher Dicke aus Aluminium, Kupfer (unechtem Blattgold), Silber und Gold. Diese vier Streifen legen wir nebeneinander auf einen phosphoreszenzfähigen Schirm und bestrahlen ihn von dieser Seite her. Es zeigt sich auf der anderen Seite ein ganz zarter Schatten des weniger dichten Aluminiums, ein viel deutlicherer des dichteren Kupfers, ein noch viel schwärzerer des noch dichteren Silbers, endlich ein ganz schwarzer Schatten des sehr dichten Goldes (vgl. Fig. 3a, bei der Herstellung von deren Originale der phosphoreszenzfähige Schirm durch eine photographische Platte ersetzt war).¹⁾ Nun wählen wir in einem zweiten Versuche die Blätter so, dass sie, statt gleich

1) Die Figuren 3a und b geben im wesentlichen den Anblick von Copien der Negative, sie geben daher auch den Anblick des phosphoreszenzfähigen Schirmes.

dick zu sein, gleich schwer sind bei gleicher Fläche. Ihre Schatten sind nun nicht mehr mit Sicherheit voneinander zu unterscheiden (vgl. Fig. 3b). Gleiche Massen absorbiren also gleich viel Kathodenstrahlen. Dies ist aber wieder nur eine andere Form der Aussage, dass Absorptionsvermögen und Dichte einander proportional sind; denn es sind bei gleicher Masse auf gleicher Fläche die Dicken δ der Schichten umgekehrt proportional deren Dichten, also der hindurchgelassene Bruchtheil der Intensität, $e^{-a\delta}$, dann und nur dann der gleiche, wenn das Absorptionsvermögen a proportional der Dichte ist.

7. In feineren Versuchen nach dem gleichen Plane habe ich neben Metallen auch noch andere feste Medien jedes einzeln mit dem Aluminium verglichen. Es war hierzu der phosphoreszenzfähige Schirm zunächst auf seiner ganzen Fläche mit einem gewöhnlichen Aluminiumblatte belegt, um die Reflexion des Phosphoreszenzlichtes überall gleichmässig zu machen. Darauf kam die zu untersuchende Schicht zu liegen, sagen wir Silberfolie, sodass sie den halben Schirm bedeckte; die andere Hälfte wurde mit Aluminiumfolie belegt, wobei die geradlinigen Kanten der beiden Schichten dicht aneinander schlossen. Die Dicke der Aluminiumschicht wurde nun durch wiederholtes Hinzufügen bez. Wegnehmen immer dünnerer, zuletzt der dünnsten Blätter solange variirt, bis bei Bestrahlung eine Grenzlinie der beiden verschiedenen Schichten in deren Schatten nicht mehr zu erkennen war. So wurde zu jeder zu untersuchenden Schicht eine gleich durchlässige Aluminiumschicht aufgesucht und es gelang dies sehr zufriedenstellend; selbst bei schon recht dicken Schichten machte das Hinzufügen oder Wegnehmen eines gewöhnlichen Aluminiumblattes sich noch gut bemerkbar.

Diese Versuche haben die Proportionalität von Absorptionsvermögen und Dichte als erste Annäherung wieder bestätigt, und zwar auch bei Körpern, welche so verschieden sind von den Metallen wie Papier, Glas, Collodium, Glimmer; sie haben aber auch unzweifelhaft gezeigt, dass kleine Abweichungen von jener Proportionalität in der That bestehen. Diese Abweichungen scheinen auch verschieden auszufallen je nach der Art der benutzten Kathodenstrahlen. Denn es fand sich manchmal, dass zwei auf gleiche Durchlässigkeit gebrachte

Schichten wieder deutlich verschiedene Schatten warfen, wenn der Gasdruck im Entladungsrohre sich geändert hatte. Ich habe diese letztere Erscheinung nicht besonders untersucht, sondern mich darauf beschränkt, stets so genau als möglich dieselbe Art von Kathodenstrahlen zu erzeugen, welche bisher in der Hauptsache benutzt wurde und welche durch die Funkenlänge 2,8 cm an dem angewandten Apparate oder durch das Absorptionsvermögen $3,42 \text{ cm}^{-1}$ in der Luft zu kennzeichnen ist.

Im einzelnen waren die Resultate dieser Versuche die folgenden. Es erwiesen sich als gleich durchlässig:

Tabelle VI.

a) Blattmetall und Aluminium.

Dicke		Verhältniss der Dicken
des Blattmetalles	des Aluminiums	
mm	mm	
0,000308	0,00128	4,23
0,000455	0,00138	3,03
0,000916	0,00238	2,60
0,000702	0,00262	3,67
0,00281	0,00908	3,23

Im Mittel 3,35

Verhältniss der Dichten $8,90 : 2,70 = 3,30$.

b) Silber und Aluminium.

Dicke		Verhältniss der Dicken
des Silbers	des Aluminiums	
mm	mm	
0,000175 (1)	0,00081 (1,8)	4,60
0,000368 (2)	0,00180 (3,5)	4,89
0,000552 (3)	0,00237 (7,2)	4,28
0,001104 (6)	0,00482 (14,7)	4,37
0,00207 (11,8)	0,00872 (17)	4,32
0,00206 (1)	0,00942 (4)	4,57
0,00210 (12)	0,00970 (20)	4,62

Im Mittel 4,507

Verhältniss der Dichten $10,5 : 2,70 = 3,89$.

c) Gold und Aluminium.

Dicke		Verhältniss der Dicken
des Goldes	des Aluminiums	
mm	mm	
0,000652	0,00525	8,05
0,00135	0,01035	7,67
0,001304	0,01043	8,00
0,001956	0,01440	7,36
Im Mittel		7,77

Verhältniss der Dichten $19,3 : 2,70 = 7,15$.

Die dritte Spalte gibt jedesmal an, wieviel mal so dick die gleich durchlässige Aluminiumschicht war, als die untersuchte Metallschicht.

Beim Blattmetalle (Kupfer mit etwas Zink) ist die Uebereinstimmung der Dickenverhältnisse in den einzelnen Versuchen (Zeilen der Tabelle) nur wenig befriedigend; es rührt dies daher, dass die benutzten Schichten ersichtlich sehr ungleichmässig in ihrer Dicke waren; es scheint schwer zu sein, dies Metall gleichförmig auszuschlagen. Der Mittelwerth der Verhältnisse, 3,35, stimmt übrigens sehr gut überein mit dem Verhältnisse der Dichten des Metalles und des Aluminiums, 3,30 die gleich durchlässigen Schichten sind somit, soweit die Genauigkeit der Beobachtung geht, in der That von gleicher Masse bei gleicher Fläche. Es ist zu bemerken, dass dies Resultat nicht beeinflusst wird von den zur Berechnung der Dicken benutzten Dichtenangaben; denn die Massen der Flächeneinheit der Blätter, auf welche es allein ankommt, wurden direct mit Hülfe der Waage und des Maassstabes bestimmt. Die Kenntniss der Dichten wäre überhaupt entbehrlich; es genügte die Vergleichung der Massen; nur der besseren Anschaulichkeit wegen zog ich es vor, statt der Massen die aus denselben mit Hülfe der angegebenen Dichten¹⁾ berechneten Dicken der Blätter anzugeben. Das Absorptionsvermögen des unechten Blattgoldes ergibt sich nun als das 3,35fache des Aluminiums (Tab. V), also gleich 23800 cm^{-1} .

Befriedigendere Resultate waren bei den sehr gleich-

1) Für die Dichte des Blattmetalles ist die von gehämmertem Kupfer gesetzt.

mässigen Silberschichten zu erhalten (Tab. VI, b). Es wurden daher hier die benutzten Blätter fast durchweg einzeln sorgfältig ausgewogen auch dann, wenn sie aus demselben grösseren Blatte geschnitten waren, und es wurde bei der Beobachtung der Schatten mit den vier Kanten der Blätter gewechselt, um Ungleichmässigkeiten möglichst zu eliminiren. Hier nun er giebt sich unzweifelhaft eine Abweichung von der Proportionalität zwischen Absorptionsvermögen und Dichte; es sind sämtliche Dickenverhältnisse deutlich grösser als die Verhältnisse der Dichten. Es ist in der Tabelle den Dickenangaben auch noch die Angabe der Anzahl der Blätter (in Klammern) beigesetzt, aus welchen die einzelnen untersuchten Schichten bestanden; Bruchtheile sind dabei durch Schätzung erhalten, wenn ein ganzes beigefügtes dünnstes Blatt den vorher etwas zu hellen Schatten schon etwas zu dunkel werden liess. Man bemerkt keinen Einfluss der Blätterzahl auf das Resultat, ebensowenig einen solchen der in der Tabelle von oben nach unten zunehmenden Dicke selbst; Widersprüche gegen die Grundannahmen erheben sich also auch hier nicht. Das Absorptionsvermögen des Silbers wird gleich dem 4,507-fachen des Aluminiums also gleich 32200 cm^{-1} gefunden.

Auch beim Golde (Tab. VI, c) ergiebt sich eine kleine Abweichung des Dicken- vom Dichtenverhältnisse und zwar im gleichen Sinne wie beim Silber. Das Absorptionsvermögen des Goldes ist als das 7,77fache des Aluminiums gleich 55600 cm^{-1} .

Mit nichtmetallischen festen Medien wurden die folgenden Resultate erhalten:

Tabelle VII.

Substanz	Masse der Flächeneinh.		Dichte der Substanz d	Absorptionsverm. $\frac{a}{s} \cdot \frac{d}{2,70} \cdot 7150$
	d. Substanz s	d. Alumin. a		
	mg/cm ²	mg/cm ²	g/cm ³	cm ⁻¹
Collodiumhaut	1,04	1,24	1,10	3310
Seidenpapier	2,05	1,60	1,30	2690
Glas	1,75	2,00	2,47	7810
Aluminium	—	—	2,70	7150
Glimmer	3,16	3,00	2,80	7250

Es sind hier unmittelbar die Massen s und a der gleich durchlässigen Schichten, bezogen auf die Flächeneinheit, neben einander gesetzt; dieselben sind wieder nahezu gleich und mit entsprechender Annäherung steigen die in der letzten Spalte verzeichneten Werthe der Absorptionsvermögen mit den danebenstehenden Dichten trotz der gänzlichen Verschiedenheit der Substanzen. Die benutzten Schichten waren unter vielen als besonders gleichmässig in ihrer Dicke ausgewählt; die Werthe von s und a sind durch sorgfältige Wägung und Ausmessung der etwa quadratcentimetergrossen Blättchen bestimmt, beim Glase auch auf optischem Wege controllirt. Die Dichte d des Glases und der Collodiumhaut wurde besonders ermittelt, letztere durch Herstellung eines Gemisches aus Glycerin und Wasser, in welchem das Häutchen luftfrei eben schwebte. Die Dichtenangaben beeinflussen übrigens nur den Werth des Absorptionsvermögens selber, nicht aber, wie schon oben bemerkt, den Quotienten aus diesem und der Dichte, welcher uns hier besonders interessirt.

8. Stellen wir nun schliesslich die gefundenen Absorptionsvermögen, die Dichten und die Quotienten beider für einige der untersuchten gasförmigen Körper und für sämmtliche untersuchte feste Körper in eine einzige Reihe zusammen. Es wird sich so am besten ersehen lassen, in wie weit der eingangs ausgesprochene Satz der Beobachtung entspricht.

Substanz	Absorptions- vermögen	Dichte	Absvern.
			Dichte
	cm ⁻¹	g/cm ⁻³	g ⁻¹ /cm ¹
Wasserstoffgas von 3,3 mm Druck (Tab. II)	0,00149	0,000000368	4040
Atm. Luft „ 0,78 „ „ (Tab. I)	0,00416	0,00000125	3330
Wasserstoffgas „ 760 „ „ (Tab. II u. IV)	0,476	0,0000849	5610
Atm. Luft „ 760 „ „ (Tab. I u. III)	3,42	0,00123	2760
Schwefl. Säure „ 760 „ „ (Tab. IV)	8,51	0,00271	3110
Collodiumhaut (Tab. VII)	3310	1,10	3010
Papier (Tab. VII)	2690	1,30	2070
Glas (Tab. VII)	7810	2,47	3160
Aluminium (Tab. V)	7150	2,70	2650
Glimmer (Tab. VII)	7250	2,80	2590
Unechtes Blattgold (Tab. VIa)	23800	3,90	2670
Silber (Tab. VIb)	32200	10,5	3070
Gold (Tab. VIc)	55600	19,3	2880

Im Mittel 3200

Eine graphische Darstellung der Resultate in Cartesius'schen Coordinaten wäre kaum möglich. Versuchte man sämtliche Substanzen neben die Gase von gewöhnlichem Druck in Fig. 1 einzufügen, so würden den verdünnten Gasen einerseits Coordinaten von nahezu mikroskopischer Kleinheit entsprechen, den festen Körpern andererseits solche von Hectometerlänge, und doch würden diese Coordinaten sämtlich Punkte bestimmen, welche der gezeichneten geraden Linie relativ ebenso nahe lägen, wie die in der Figur wirklich verzeichneten Punkte. Es sei noch besonders bemerkt, dass unser Resultat zunächst nur auf diejenige Art von Kathodenstrahlen sich bezieht, welche hier vorzugsweise benutzt worden ist.

bavaria

Dichte

-1/cm³

4040

3330

5610

2780

3110

3010

2070

3160

2650

2590

2670

3070

2880

3200

5. Ueber den Durchgang der Electricität
durch Gase; von H. Paalzow und F. Neesen.

Einleitung.

Die Erwärmung der atmosphärischen Luft durch einzelne Batteriefunken hat schon Paalzow 1865 untersucht und die Resultate darüber¹⁾ mitgetheilt.

Später erschienen die Arbeiten von G. Wiedemann,²⁾ von A. Naccari und M. Bellati³⁾ und von E. Wiedemann,⁴⁾ in denen die Erwärmung durch eine Reihe von electricischen Entladungen, sei es des Inductoriums oder einer Influenzmaschine, nicht allein in der Luft, sondern auch in anderen Gasen bei verschiedenen Drucken geschildert wird.

Da aber die erste electricische Entladung den Inhalt des Behälters, seine Ladung und die Electroden ändert, so gehen die der ersten Entladung folgenden nicht mehr unter den anfänglichen Bedingungen vor sich. Deshalb kann der Mittelwerth einer Reihe von Entladungen ein bedeutend anderer sein als der Beitrag jeder einzelnen Entladung. Es hat sich nun gezeigt, dass das von Neesen⁵⁾ beschriebene Verdampfungs-calorimeter empfindlich genug ist, um die bei einer Entladung eines Inductoriums oder eines geladenen Condensators entwickelte Wärme auch in verdünnten Gasen zu messen. Inzwischen ist das Studium des Verhaltens der Gase beim Durchgange electricischer Ströme wesentlich gefördert worden durch Anwendung constanter Batterien. Mit Hülfe einer nach Hittorf's Angaben construirten Tauchbatterie von 700 Elementen wurde daher auch die Erwärmung der Gase durch einen constanten Strom in den Bereich der Untersuchungen hineingezogen.

1) Paalzow, Pogg. Ann. 127. p. 126. 1866.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 158. p. 57. 1876.

3) A. Naccari u. M. Bellati, Beibl. 2. p. 720. 1878.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 202. 1880.

5) Neesen, Wied. Ann. 39. p. 131. 1879.

Es stehen aber die Erwärmungen in so innigem Zusammenhange mit vielen anderen Wirkungen des Stromes, dass auch deren Untersuchung erforderlich wurde. Der vorliegende Aufsatz gibt nun I. die Ergebnisse der Versuche, von denen einige schon anderweitig gefundene Thatsachen bestätigen, andere (soweit es den Verfassern bekannt ist) Neues liefern, II. eine Theorie der wichtigsten Gesetze über Gasentladungen und III. im Anhang die Einzelheiten der Versuche.

I. Ergebnisse.

1. Q . Ist ein constanter Potentialwerth der ladenden Batterie gegeben gleich A , so beginnt eine Entladung in Gasen und Dämpfen erst bei einem bestimmten Druck p_o . Mit abnehmendem Drucke nimmt dann die Stromstärke zu, erreicht ein Maximum und fällt von demselben bis zu Null herunter. Diese drei ausgezeichneten Drucke sollen mit

$$p_o, p_m, p_u;$$

die ihnen entsprechenden Strommengen mit

$$Q_o, Q_m, Q_u$$

bezeichnet werden.

Was zunächst den Druck p_m betrifft, bei welchem die Strommenge ein Maximum wird, so ist dieser Werth bestimmt sowohl durch die Stromstärke, d. h. den Galvanometerwerth, als auch durch eine ihn begleitende Lichterscheinung. Der bei diesem Drucke hindurchgehende Strom erzeugt nämlich auf der Kathode eine Glocke mit umgebogenem Rande von bläulichem Licht (Fig. 1). Die beiden Electroden waren je 2 cm lang.

p_m vergrößert sich wenig mit der lichten Weite (d) der Röhre und, wenn der Abstand (l) der Electroden kleiner wird, gar nicht mit dem Potentialwerth A der ladenden Batterie.

Der Eintritt der Entladung findet bei um so höheren Drucken p_o statt, je stärker die ladende Batterie A , je weiter



Fig. 1.

das Rohr R und je geringer der Abstand (l) der beiden Electroden ist.

Die Entladung hört wieder auf bei einem Drucke p_u , der um so kleiner ist, je grösser A , je grösser d und je kleiner l ist.

Die Strommenge Q_m bleibt bei constanter Batteriestärke (A) dieselbe, unabhängig vom Querschnitt und der Länge der Röhre.

2. und 3. W und E . Die Erwärmung der Gase, gemessen durch die Calorimetrausschläge, ist bei verschiedenen Electricitätsquellen der Stromstärke Q *direct* proportional. Der Proportionalitätsfactor $c = W/Q$ ist für verschiedene Drucke verschieden; er ist beim Druck p_m (Druck der grössten Strommenge Q_m) ein Minimum und wird mit aufsteigendem und mit fallendem Drucke grösser.

Bei gegebenem Drucke wächst der Potentialwerth (E) auf den Electroden mit wachsendem Potentialwerth (A) der ladenden Batterie, nähert sich aber sehr bald einem Grenzwerte.

Die Grössen W/Q und E sind vom Querschnitt der Röhre unabhängig. Bei Capillarröhren (von 2,5 mm an) sind die Verhältnisse für W/Q etwas anders, erstens insofern W/Q grösser, und zweitens weil in Capillarröhren W/Q für p_m unabhängig von der Länge der Röhre wird.

Die mit abnehmendem Drucke eintretende Aenderung in der Verschiedenheit der Erwärmung beider Electroden, die nämlich, dass bei geringerem Drucke an der negativen Electrode grössere Wärme entwickelt, wie an der positiven, während bei höheren Drucken das Umgekehrte gilt, hängt mit einer Aenderung der Lichterscheinung zusammen. Die grössere Ausdehnung des blauen negativen Lichtes charakterisirt diese Grenzen.

4. *Einwirkung von Q auf das Telephon.* Schaltet man in den Schliessungsbogen einer constanten Batterie von 700 Tauchelementen ausser dem Gasbehälter noch ein Telephon ein, so verhält sich dasselbe bei p_m meistens ruhig. Bei Aenderung dieses Druckes hört man im Telephon einen singenden Ton. Bei der Annäherung an p_u ist der Ton pfeifend, und in dem von Luft umgebenen Gasbehälter beobachtet man zwischen Anoden- und Kathodenlicht ein rosenrothes Lichtbündel, das bis zu den Wandungen des Behälters heranreicht.

5. *Schichtung des Lichtes.* Die Schichtenbildung in den

Gasen tritt nicht bei Q_m und p_m ein, sondern erst bei Verminderung des Druckes, also zwischen p_m und p_u .

6. *Einfluss des Inhaltes der Gasbehälter.* Wie Luft verhalten sich auch Sauerstoff und Wasserstoff und, was besonders wichtig für die Theorie der Entladung ist, auch der einatomige Quecksilberdampf.

Zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zeigt sich nur der Unterschied, dass namentlich zwischen p_m und p_u der Wasserstoff sehr stark, der Sauerstoff sehr wenig leuchtet.

7. *Ladung der Gasbehälter, Angaben von blanken und mit Glas umhüllten Sonden.* Unzweideutige Angaben über die Ladung des Behälters mit freier Electricität erhält man nur dann, wenn die eine Electrode des Behälters zur Erde abgeleitet ist.

Erfolgt kein Durchgang der Electricität, also bei der oberen oder unteren Grenze (p_o und p_u), so ist die Ladung der Röhre, wie es nicht anders zu erwarten ist, äusserst schwach.

Wenn der Durchgang des Stromes durch passende Druckveränderung erfolgt, zeigen sich auf den Behältern starke Ladungen, und zwar von demselben Zeichen wie das der ladenden Electrode.

Sonden, welche auch an dem in die Röhre hineinreichen den Theil mit Glas umhüllt, also von dem Rohrrinnern isolirt sind, zeigen vor einer Entladung gar keine Electrisirung, aber starke Ladung, wenn der Stromdurchgang eingetreten ist. Das an die Sonden angelegte Electroskop erhält hierbei die der isolirten Electrode entsprechende Electricität. Der Electroskopausschlag schwindet nach Abschaltung der Batterie langsam, bei nackten Sonden sofort.

Die numerischen Werthe der Sondenladungen hängen von der Grösse (Breite und Länge) des in die Röhre eintauchenden Theiles der Sonden ab, sodass, je grösser dieser Theil, desto stärkere Ausschläge an dem mit der Sonde verbundenem Electrometer oder Electroskop auftreten.

8. *Einfluss des umgebenden Mediums.* Das die Entladungsröhre umgebende Medium äussert einen Einfluss hauptsächlich in dem Druckbereich, in welchem der Stromdurchgang schwerer erfolgt, also namentlich bei p_o und p_u . Der Einfluss ist um

so stärker je besser das umgebende Medium Electricität leitet. p_o wird durch Eintauchen der Röhre in leitende Flüssigkeiten erniedrigt, p_u heraufgesetzt. Auf p_m hat die Umgebung nur dann einen Einfluss, wenn die Grenzen für den Durchgang des Stromes sehr nahe liegen, also p_m von p_o nicht wesentlich verschieden ist.

Die Ableitung des umgebenden leitenden Mediums befördert den Einfluss des letzteren.

Die in die Entladungsröhre eingeführten Sonden zeigen stärkere Electricitäten, wenn die die Röhre umgebende leitende Flüssigkeit abgeleitet wird.

Von dieser leitenden Flüssigkeit oder von einem um die Röhre gelegten Stanniolring geht, wenn die Entladung durch die Röhre beginnt, ein starker Strom durch einen Ableitungsdraht zur Erde. Das Zeichen der abgeführten Electricität entspricht dem der isolirten Electrode des Gasbehälters.

Dem starken anfänglichen Strome folgt ein viel schwächerer dauernder, herrührend von der allmählichen Zerstreuung der auf der Oberfläche der Röhre entwickelten Electricität. Eine directe Ueberleitung des Stromes von den Electroden zur leitenden Umgebung längs der äusseren Oberfläche der Entladungsröhre findet hierbei nicht statt.

Die Stärke des Ableitungstromes entspricht der Stärke des durch die Röhre gehenden Stromes.

Die Ableitung eingeführter Sonden zur Erde bewirkt wie die Ableitung eines leitenden, die Röhre umgebenden Mediums Erniedrigung von p_o und Erhöhung von p_u .

9. *Einfluss fremder electricischer Kräfte.* Reicht die electromotorische Kraft (A) einer Batterie nicht aus, um eine Entladung in dem Gasbehälter herbeizuführen, so kann dieselbe erzwungen werden selbst beim Druck der Atmosphäre durch äussere Kräfte (F), aber nur dann, wenn dieselben in dem Gase des Gasbehälters einen Funken erzeugen. Solche Funken werden auch durch Electrisirung der Röhre hervorgerufen.

Von den anderen Wegen, auf welchen solche Entladungen erzwungen werden können, wegen deren auf den Anhang verwiesen wird, verdient der folgende Beachtung.

Befindet sich das Gas in einer Glasröhre bei den Drucken p_o und p_u in labilem Gleichgewicht, sodass eine Entladung

noch
Stange
ist hi
der St
S
labilen
bogen
rieben
Reihe
vonein
I
1
Werd
zwei
festen
an zu
lich d
durch
Theil
diese
Induc
I
zweig
aufne
I
schrie
Kath
Theil
zweig
durch
sonde
ladun
mal
verbi
durch
die d

noch nicht erfolgt, so genügt die *Annäherung* einer geriebenen Stange Siegelack, um die Entladung eintreten zu lassen. Es ist hier nicht die *statische* Electricität von Einfluss, sondern der Strom, welchen der bewegte electrische Körper erzeugt.

Schaltet man mehrere Röhren, von denen jede sich in dem labilen Zustande befindet, hintereinander in den Schliessungsbogen der Batterie (*A*), so genügt die Annäherung der geriebenen Siegelackstange an eine derselben, um die ganze Reihe von Röhren, selbst wenn sie durch meterlange Drähte voneinander getrennt sind, zu entzünden.

Diese äusseren Kräfte haben auf Q_m bei p_m keinen Einfluss.

10. *Verzweigung der Entladung zwischen Gas und Leitern.*

Werden dem Stromdurchgang innerhalb der Entladungsröhre zwei Wege geboten, einer durch Luft, ein zweiter über einen festen oder flüssigen Leiter, so erfolgt die Entladung von p_o an zunächst nur durch den Leiter; etwa von p_m an geht plötzlich der grössere Theil der Entladung an dem Leiter vorbei durch das Gas vor sich; der durch den guten Leiter gehende Theil wird mit abnehmendem Drucke immer kleiner. Es gilt diese Art der Stromvertheilung für constante Batterien, für Inductionsapparate und Electrisirmaschinen.

Diese Thatsache spielt eine wichtige Rolle bei der Abzweigung des Stromes durch Sonden, welche um so mehr Strom aufnehmen, je breiter und länger sie sind.

Bei einer besonderen Röhre, die im Anhang näher beschrieben ist, zeigte sich, dass beim Auftreten des grünen Kathodenlichtes der durch den metallischen Leiter abgezweigte Theil bei weiterer Verdünnung wieder grösser wird.

Die Selbstinduction des Leiters spielt bei dieser Verzweigung keine Rolle.

11. *Einfluss der Zeit.* Bei p_o und p_u erfolgt oft der Stromdurchgang nicht sofort nach der Verbindung mit der Batterie, sondern nach einiger Zeit. In solchen Fällen sind die Entladungen bei diesen Grenzen sehr stark intermittirend, manchmal mit Zwischenräumen von Minuten. Umwenden der Stromverbindung in der Röhre erleichtert dann meistens den Stromdurchgang.

Die erste Entladung ist meist von grösserer Stärke als die darauf folgenden.

Umelectrisirung der Seitenelectroden nach Umkehr der Stromrichtung in der Entladungsröhre erfordert eine gewisse Zeit.

12. *Einfluss der Temperatur.* Aenderung der Temperatur hat keinen Einfluss auf die Entladung, wenn die Dichte hierbei ungeändert bleibt.

13. *Einfluss der Beleuchtung.* Ein Einfluss der Beleuchtung war nicht sicher aufzufinden.

Hypothese über den Durchgang der Electricität durch Gase.

Die in den Ergebnissen 1, 2 und 3 angeführten That- sachen machen es unmöglich, den Durchgang der Electricität durch Gase in derselben Weise aufzufassen wie bei Metallen und electrolytischen Leitern; denn bei den Letzteren beginnt die Entladung bei der geringsten electromotorischen Kraft, die Wärmewirkung ist proportional dem Quadrat der Strom- intensität und die Potentialdifferenz für ein gegebenes Stück des Leiters wächst mit der electromotorischen Kraft der wirkenden Batterie.

Die nun bei den Gasen gefundenen drei That- sachen: Beginn der Entladung erst bei einer gewissen electromotorischen Kraft, die Wärmeentwicklung bei gewissen Drucken pro- portional der ersten Potenz der Stromintensität und die Con- stanz der Potentialdifferenz an den Enden der Electroden des Gasbehälters, auch wenn die electromotorische Kraft der treibenden Batterie beliebig erhöht wird, sind schwer verein- bar mit den Ideen einer Leitungsgüte oder eines Leitungs- widerstandes der Gase.

Es gelingt aber die drei genannten That- sachen aus einer Vorstellung abzuleiten, welche man wohl am deutlichsten aus- gesprochen findet in der berühmten Arbeit von W. Siemens¹⁾: „Ueber die electrostatische Induction und über die Verzögerung des Stromes in Flaschendrähnen.“ In dieser Arbeit wird die Ansicht ausgesprochen, „dass die electriche Polarisirung der Molecüle eines Dielectricums ein von der Natur und Dichtig- keit des Körpers abhängiges Maximum nicht überschreiten kann, und dass ein Spannungs- und Polarisationsüberschuss

1) W. Siemens, Pogg. Ann. 102. p. 66. 1858.

durch eine von Licht- und Wärmeentwicklung oder chemische Action begleitete Bewegungserscheinung noch unbekannter Natur ausgeglichen oder übertragen wird.“

Wendet man diese Vorstellung von Siemens auf den Durchgang der Electricität durch Gase an, so lassen sich manche dabei gefundene gesetzmässige und auch scheinbar unregelmässige Erscheinungen erklären.

Soll es überhaupt in irgend einem Medium zu einer Entladung der Electricität kommen, so muss derselben erst eine Vertheilung des Potentials von der einen bis zur anderen Electrode vorausgehen. Bei leitenden festen und flüssigen Körpern wird diese Vertheilung sehr schnell und bei der geringsten Potentialdifferenz zwischen den Electroden eintreten. Durch Gase dagegen wird erst dann eine Entladung möglich sein, wenn zunächst in jeder Molekel einer Molecülreihe zwischen den beiden Electroden ein Maximalwerth des Potentials hergestellt ist.

Einen solchen Entladungsvorgang zeigt schon eine Blitzröhre, bei der auch der Funkenübergang durch sämmtliche Stanniolblättchen erst nach einiger Zeit eintritt, und zwar dann, wenn die einzelnen Stanniolblätter sämmtlich bis zum Maximum der Polarisation geladen sind.

Auch bei der Entladung eines Blitzes wird man sich vorstellen müssen, dass derselbe durch eine vorangegangene Vertheilung der Electricität vorbereitet ist, und dass der Blitz selbst erst eintritt, wenn jedes Molecül des Blitzfadens eine gewisse Potentialdifferenz erreicht hat.

Zur Erläuterung des Vorganges sind noch geeigneter eine oder mehrere parallele Reihen von Metallkugeln, welche wie die Elfenbeinkugeln einer Percussionsmaschine an seidenen Fäden bifilar aufgehängt sind. Bringt man dieselben zwischen zwei kreisförmige Metallplatten, welche mit den Electroden einer Holtz'schen Electrisirmaschine verbunden sind, so geht auch bei ihnen die Electricität nicht eher durch, als bis jede Metallkugel eine bestimmte Potentialdifferenz erhalten hat. Dass diese Vertheilung von der chemischen Beschaffenheit abhängig ist, zeigt sich, wenn man statt der Metallkugelreihe Wachsperlen wählt, bei welchen der Durchgang auch noch erfolgt, aber nicht mehr in Form von Funken; bei kleinen

Kügelchen von Siegellack gelingt der Versuch überhaupt nicht mehr.

Bei den als Beispiel gewählten Vorgängen fand die Entladung zwischen Stanniolblättchen oder Metallkugeln durch die Luft statt, beim Durchgang der Electricität durch Luft oder Gase allein befinden sich die Gasmoleculë in Aether, von dem angenommen werden soll, dass er der Bewegung der Electricität kein Hinderniss in den Weg legt.

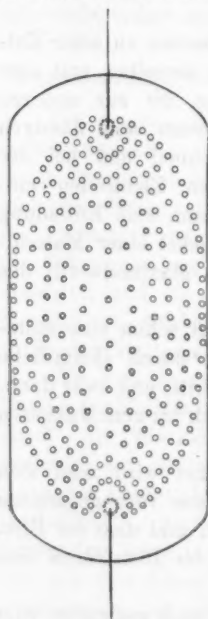


Fig. 2.

Wird nun die Zahl der in einer Reihe liegenden Moleculë bei einem bestimmten, mit p zu bezeichnendem Drucke des Gases n genannt und das Maximum der Polarisation jedes Moleculs e , so ist die Potentialdifferenz auf der ganzen Reihe von einer Elektrode bis zur anderen $E = n \cdot e$. Die Entladung kann daher nicht eher beginnen, als wenn A , der Potentialwerth der Electricitätsquelle, mindestens gleich E geworden ist.

Die durch die electromotorische Kraft E in der Moleculreihe erzeugte Strommenge Q ist gleich $e \cdot c$, wenn mit c die Capacität eines Moleculs bezeichnet wird.

Wird der Druck p des Gases bei constantem A vermindert, so wird nicht allein in der ersten Reihe, sondern auch in den ihr benachbarten Reihen die Anzahl der Moleculë vermindert. Es erweitert sich daher das Stromgebiet, in welchem die Entladung stattfindet, in der Art, dass es umhüllt wird von Stromfäden, deren Moleculzahl gerade n beträgt (Fig. 1). Mit der Verminderung der Anzahl n in jeder Moleculreihe wird aber verbunden sein eine grössere Anzahl von Entladungen in der Secunde (z), sodass, wenn m die Zahl der durchströmten Gasfäden bezeichnet, schliesslich

$$Q = e \cdot c \cdot \sum_1^m z$$

ist. Die zu Q gehörige Wärmemenge W wird gleich

$$\frac{e^2}{2} \cdot c \cdot \sum_1^m n \cdot z,$$

wenn der Potentialwerth der einzelnen Molecüle bei der Entladung auf Null heruntergeht. Denn die Wärmemenge für die einmalige Entladung eines Molecüls ist $e^2 \cdot c / 2$, folglich wird für je n Molecüle bei je z Entladungen in der Secunde obiger Ausdruck für alle m Stromfäden gelten.

Der Quotient W/Q wird gleich

$$\frac{e}{2} \cdot \frac{\sum_1^m n \cdot z}{\sum_1^m z}.$$

Die vorgelegte Hypothese macht erklärlich und bringt in Zusammenhang folgende Thatsachen:

1. Die Entladung in Gasen beginnt erst, wenn bei gegebenem Drucke der Potentialwerth der Electricitätsquelle einen bestimmten Werth erreicht hat.

2. E und W/Q werden bei Vergrößerung des Potentialwerthes der ladenden Batterie constant, denn mit wachsendem A und constantem p wird n wachsen, bis es ein Maximum erreicht, welches von der Gasmenge, dem Abstand und der Form der Electroden abhängig ist. Dann ist $E = n_{(\max)} \cdot e$ und dieser Werth bleibt nun derselbe auch für immer höhere Werthe von A , die dann nur eine Vergrößerung von z bewirken.

Der Ausdruck

$$\frac{W}{Q} = \frac{e}{2} \cdot \frac{\sum_1^m n \cdot z}{\sum_1^m z}$$

wächst ebenfalls mit A , wird aber auch, wenn n seinen constanten Maximalwerth erreicht hat, constant. Denn der Quotient

$$\frac{\sum_1^m n \cdot z}{\sum_1^m z}$$

wird, wenn n und damit m constant geworden sind, unabhängig

von z , sodass bei immer grösser werdendem A die Wärmemenge W proportional mit der Electricitätsmenge Q wächst.

3. Für Röhren von verschiedener Weite und Länge bleibt bei constantem A auch Q dasselbe; das folgt aus dem Ausdruck

$$Q = e \cdot c \sum_1^m z.$$

Ebenso hat Q in den verschiedenen Querschnitten desselben Rohres gleichen Werth.

4. W hat in verschiedenen Querschnitten desselben Rohres denselben Werth, wächst aber mit der Länge des Rohres. Es sind dies Folgerungen aus

$$W = \frac{e^2}{2} \cdot c \sum_1^m n z.$$

Die Ergebnisse, namentlich die Thatsache, dass die Menge Q für die erste Entladung in der Regel grösser ausfällt als für die nachfolgenden, machen es wahrscheinlich, dass die zum Maximum polarisirten Molecüle sich nicht vollständig entladen, sondern nur so weit, dass das Polarisationsmaximum e bis auf einen kleineren Potentialwerth e_1 heruntergeht. Die Ausdrücke für Strommenge und Wärmemenge sind dann:

$$Q = (e - e_1) \cdot c \sum_1^m z$$

und

$$W = \frac{e^2 - e_1^2}{2} \cdot c \cdot \sum_1^m n \cdot z$$

und der Quotient

$$\frac{W}{Q} = \frac{e + e_1}{2} \cdot \frac{\sum_1^m n z}{\sum_1^m z}.$$

Von der chemischen Beschaffenheit des Gases könnten Q und W nur dann abhängen, wenn das Polarisationsmaximum e von Gas zu Gas sich änderte.

Die Thatsache, dass bei gewissen Drucken der Strom nur durch das Gas nicht aber durch Metalle und Electrolyte gleichzeitig geht, ist wahrscheinlich durch das Auftreten des Kathodenlichtes zu erklären.

Eine bedeutende Ladung von freier Electricität auf der

Oberfläche des Gasbehälters kann der vorgetragenen Theorie gemäss erst dann auftreten, wenn die erste Entladung hindurch gegangen ist.

Denn vor der Entladung befinden sich die Molecüle im Polarisationszustande, d. h. jedes Molecül hat beide Electricitäten in gleicher Menge, die nach aussen keine Wirkung ausüben können. Erst nach dem Durchgang der Electricität wird jedes Molecül einen Ueberschuss an freier Electricität haben, von der es einen Theil an den Behälter abgibt.

Das äussere Medium kann nur dann einen Einfluss auf den Stromdurchgang haben, wenn es leitend und abgeleitet ist.

In diesem Falle befindet sich auf der inneren Röhrenwand die der ladenden Batterie entgegengesetzte Electricität, wodurch eine Verminderung der Strommenge hervorgerufen werden kann, wenn der Potentialwerth der ladenden Batterie nicht entsprechend erhöht wird.

Bewirken äussere electromotorische Kräfte von hohem Potentialwerth (F) in der Röhre eine Entladung, so wird dadurch ein Theil der Molecülreihe polarisirt, sodass die electromotorische Kraft der ladenden Batterie nun ausreicht, die ganze Reihe zu polarisiren und zur Entladung zu bringen. Dies spricht zu gleicher Zeit dafür, dass die Molecüle sich nach der Entladung nicht vollständig entladen.

Die Wärme wird nur dann einen Einfluss auf die Entladung ausüben, wenn durch dieselbe die Molecüle gelockert oder vollständig dissociirt werden; denn in diesem Falle kann sich e ändern, die Zahl der Molecüle und damit der Ausdruck

$$\sum_1^m n z \text{ und } \sum_1^m z.$$

Dass intensives Licht auf die Entladung irgend einen Einfluss haben könnte, dafür bietet die vorgetragene Theorie keine Anhaltspunkte.

Anhang

1. Beziehungen der Strommenge Q zum Druck.

Für die Versuche stand eine Tauchbatterie von 700 Chromsäureelementen zur Verfügung. Der Widerstand des einzelnen Elementes betrug ungefähr 12 Ohm, die electromotorische Kraft 2 Volt.

Von dem einen Pole der Batterie (*B*) führt (Fig. 2) ein Draht über ein Galvanometer (*G*) mit Spiegelablesung, dessen Ausschlag im Folgenden nur in den abgelesenen Scalentheilen angegeben wird, zu einem Commutator (*K*) aus Paraffin. Zu letzterem war eine Paraffinplatte genommen, die mit Quecksilber gefüllte, mehrere Centimeter weit auseinanderstehende Bohrungen hatte, sodass die Isolation hinreichend gut war und auch beim Wenden des Commutators ein für die Batterie schädlicher Kurzschluss ausgeschlossen blieb. Von dem Commutator führt ein Draht zu einem oder mehreren Widerständen (*W*) aus Jodcadmium, gelöst in Amylalkohol, und von

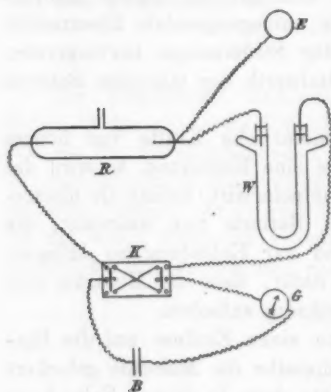


Fig. 3.

diesen zu der an einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe sitzenden Entladungsröhre (*R*). Der Amylalkohol befindet sich bei den Widerständen (*W*) in einem zugeschmolzenen U-förmigen Glasrohr, an dessen beide Schenkel Glasrohrstücke zur Aufnahme von Quecksilberbehufs Einführung der Stromverbindung angeschmolzen sind. Eingeschmolzene Cadmiumdrähte bilden die Brücke zum Amylalkohol. Wird letzterer nicht ganz luftdicht abgeschlossen, so stört sein unangenehmer Geruch, ausserdem tritt starke Verdunstung ein. In der gezeichneten Form haben sich die Widerstände bei ihrem dreijährigen Gebrauch sehr bewährt. Der zweite Pol der Batterie wurde fast immer zur Erde abgeleitet, ausserdem führte von ihm eine zweite Verbindung zum Commutator (*K*).

Gleichzeitig mit der Messung der Strommenge (*Q*), welche die Röhre durchsetzte, konnte eine Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen den Electroden geschehen durch Anlegen der nicht mit der Erde verbundenen Electrode an die Nadel eines Quadrantenelectrometers, dessen eines Quadrantenpaar entfernt war, während das übrig gebliebene an der Erde lag.

Es w
vorge
konnt
unter
mitte
welch
hufs
Entla
die t
ganz
halter
seitlic
meter
angez
bei d
der G
Elect
wenn
Gefäl

der l
Seite
Zahl
und
gerad
wurd

Abst

An

Es wirkte somit die durch Influenz auf diesem Paar hervorgerufene Electricisirung. Nur durch diese Benutzungsweise konnten constante Ergebnisse erzielt werden.

Um die Röhren in verschiedenen, auch leitenden Hüllen untersuchen zu können, wurde die Zuleitung der Electricität mittels dünner, mit Quecksilber gefüllten Glasröhrchen bewirkt, welche über die Einschmelzdrähte angeschmolzen waren. Behufs Untersuchung des electrischen Zustandes im Innern der Entladungsröhren waren seitliche Sondendrähte eingeschmolzen, die theils vollständig frei in das Innere hineinragten, theils ganz von Glas umhüllt waren, sodass sie mit dem in *R* enthaltenen Gase direct in Verbindung treten konnten. Diese seitlichen Sonden hatten Verbindung entweder mit dem Electrometer oder einem Galvanoskop.

Galvanometerausschlag und das durch das Electrometer angezeigte Potentialgefälle entsprechen insofern einander, als bei derselben Röhre durch die Druckänderung in der Röhre (*R*) der Galvanometerausschlag sich in umgekehrtem Sinne wie der Electrometerausschlag ändert. Letzterer ist ein Maximum, wenn kein Strom durchgeht, also das Electrometer das ganze Gefälle der Batterie anzeigt. Beispiel für den conformen Gang

Gasdruck	Ausschlag	
	Galvanometer	Electrometer
4,62 mm	60	38
3,7	244	5,75
0,44	104	35

Der Unterschied in dem Maximum der Strommenge (Q_m), der beim Beginn der Entladung (Q_o) und beim Ende nach der Seite des geringsten Druckes (Q_u) spricht sich in folgenden Zahlen aus, wobei die Galvanometerausschläge bei der oberen und unteren Grenze (Q_o und Q_u) diejenigen sind, welche gerade vor dem gänzlichen Aufhören des Stromes beobachtet wurden.

Röhre mit zwei geraden 2 cm langen Aluminiumelectroden, Abstand etwa 2 cm.

	Druck p	Q in Luft eingetaucht
O	7,25 mm	247
M	7,0	251
U	0,34	57
		in Alkohol getaucht
O	4,62	60
M	3,7	243
U	0,4	104
		in Terpentin getaucht
O	3,8	226
M	2,92	129
U	0,24	41
		in Quecksilber getaucht
O	5,52	93
M	2,7	242
U	0,36	16

Um die Aenderung der Lage dieser ausgezeichneten Punkte O , M und U mit den Aenderungen des Durchmessers der Entladungsröhre und dem Abstände der Electroden zu verfolgen, sind Röhren benutzt worden, bei welchen die Electroden in Glasröhrchen eingekittet waren und mit diesen in der Entladungsröhre (R) verschoben wurden. Nur in der letzten der im Nachfolgenden angeführten Röhren war das wegen ihrer Enge nicht möglich. Die Electroden wurden hier direct eingekittet; doch betrug auch bei der weitesten Entfernung der Electroden die Länge des von der einzelnen Electrode in R hineinragenden Theiles noch 30 mm, wie bei den anderen Röhren.

Durchmesser der Röhre	Entfernung der Electroden	Druck für	
		p_m	p_o
44 mm	34 mm	2,3 mm	27,1 mm
18	35	2	14,8
18	6	1,32	34,14
6	32	1,14	1,20
6	10	3,6	17,4
6	4,5	3,6	27,12
3,2	23	1,64	2,06
3,2	8		26,3
0,6	8	8	8
0,6	2,6	45,3	59,6
0,6	0,5	73—51	300—75
0,6	0,2	200	

Der Druck p_u war bei all diesen Röhren nicht mehr genau zu ermitteln, konnte zahlenmässig nur nach den Kolbenzügen geschätzt werden.

Den Abänderungen des Druckes entsprechen nicht vollkommen die Aenderungen der Strommenge. Für die Werthe der Strommengen bei den drei ausgezeichneten Punkten sollen nur Angaben wiedergegeben werden, die sich auf p_m beziehen, weil die Werthe bei p_o und p_u wegen der grossen Veränderlichkeit dieser Grenzen mit den Dimensionen der Röhre keine Anhaltspunkte für Vergleiche bieten können.

Durchmesser der Röhre	Entfernung der Electroden	Druck p_m	Strommenge Q_m
24	24 mm	1,36 mm	109—120
24	10,8	1,78	101
14	24	1,48	95—102
14	10,8	1,78	106
6	24	geht nicht	
6	10,8	3,48	99
4	24	geht nicht	
4	10,8	3,28	102

Die beiden folgenden Tabellen enthalten Werthe über Q in verschiedenen Röhren. Um letztere genau bei demselben Drucke zu vergleichen, waren alle an eine kreisförmig gebogenen Glasröhre angeschmolzen, die mit der Quecksilberpumpe in Verbindung stand. Die vom Inductor kommenden Drähte wurden nach einander an die einzelnen Röhren angelegt und zwar wiederholt in entgegengesetzter Reihenfolge erst von II bis VIII, dann rückwärts von VIII bis II.

Die Gestalt, Weite und Länge dieser Röhren sind auf p. 19 angegeben.

Q

p	II	IV	V	VII	VIII
0,54	80	52	53	75	70
1,00	70	129	87	108	109
1,54	117	141	112	128	136
2,94	131	145	125	140	156
3,46	130	149	131	165	152
4,90	124	149	147	167	148
16,96	88	139	111	168	119

19*

<i>p</i>	II	IV	V	VII	VIII
0,26	59	32	0	0	0
0,90	49	110	100	120	117
1,68	134	147	128	148	150
1,84	138	151	127	151	157
2,36	151	141	166	122	137
3,18	159	141	168	158	147
3,68	155	141	166	129	144
4,34	150	135	161	95	153
5,04	136	154	145	168	157
5,58	130	161	134	177	156
6,12	120	162	146	174	155
7,34	110	157	141	185	141
8,02	124	160	105	143	149
9,26	73	152	84	53	138
11,32	91	150	161	161	117
15,84	89	144	154	176	114
17,66	80	142	152	172	114
19,20	91	129	135	173	94
22,16	89	138	105	170	92

2. Beziehungen für die entwickelte Wärme *W*.

Für die Messung der durch eine bestimmte Strommenge in *R* entwickelten Wärme dient die Versuchsanordnung nach

Fig. 4. Es ist

J ein Funkeninductor mittlerer Grösse,

G ein Galvanometer,

C ein Calorimeter,

n ein Telegraphenschlüssel,

B eine Batterie,

D ein Condensator.

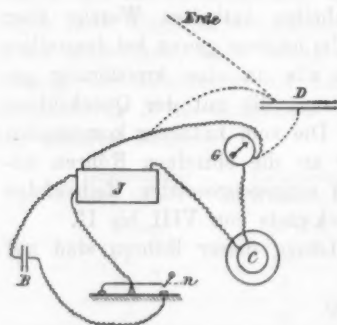


Fig. 4.

Die Leitung ging von der secundären Spule des Inductors entweder direct über das Galvanometer nach der im Calorimeter befindlichen Entladungsröhre (*R*) und zurück zum Inductor oder auf dem punktirt gezeichneten Wege von dem Inductor nach *R*, Galvanometer und der einen Belegung des Condensators (*D*), während die andere Belegung und das zweite Ende der secundären Spirale an Erde gelegt sind.

Der Schlüssel *n* arbeitet mit Quecksilberunterbrechung

und Wasserspülung. Beim Loslassen des Schlüssels erfolgt der zu messende Inductionsschlag.

Bei anderen Versuchen wurde die constante Batterie zum Laden eines Condensators benutzt. Zum Vergleich sind auch Messungen angestellt, bei welchen der Strom der constanten Batterie bestimmte Zeiten lang durch die im Calorimeter befindliche Entladungsröhre ging.

Der Galvanometerausschlag misst die Menge der durch *R* gehenden Electricität, während der Ausschlag des Aethertropfens im Calorimeter die durch diese Electricitätsmenge in *R* entwickelte Wärme angiebt.

Damit letztere möglichst rasch an das Calorimeter übermittelt wird, tauchte *R* ganz in das im inneren Gefäss des Calorimeters befindliche Quecksilber. Bei sehr dünnwandigen Röhren dauerte der Wärmeausgleich nur 4—5 Minuten. Die Temperaturerhöhung des Quecksilbers war so gering, dass der Verlust durch Ausstrahlung nicht in Rechnung gezogen werden konnte. Das Quecksilber in dem Calorimeter darf man nicht zur Zuleitung der Electricität benutzen, weil die Ladung desselben die Calorimeterangaben beeinflusste.

Das Calorimeter wird in Bezug auf seinen Wärmewerth ausgewerthet durch Beobachtung des Ausschlages, welcher sich beim Einführen von abgewogenen Platinstücken von bekannter Temperatur ergibt. Für die Versuche der nachfolgenden Tabelle I entsprechen jedem Scalentheile Ausschlag 0,000553 (g-Cal.). Im Folgenden sollen indessen, da es zunächst auf den absoluten Werth der dem Ausschlage in Scalentheilen entsprechenden Wärme nicht ankommt, nur die erhaltenen Ausschläge direct angegeben werden.

Die Empfindlichkeit (1 Dan.) des Galvanometers ist bestimmt durch den Ausschlag für 1 Dan. bei 2000 S. E. Widerstand.

Ausser der im Calorimeter befindlichen Röhre wurden mehrfach in den Entladungsstromkreis noch andere Röhren eingefügt, damit dieselben, nacheinander in das Calorimeter eingebracht, sich stets unter vergleichbaren Umständen befinden, und namentlich, um Rückwirkungen des Condensators zu verhüten.

Von den im Nachfolgenden auftretenden Röhren hatten

I, II, III, IV und IX 3 mm lange weitere Endstücke zur Aufnahme der Electroden. Zwischen diesen Enden war eine Capillare von 2,3—2,5 mm innerem Durchmesser. Dieselbe hatte folgende Längen:

I	II	III	IV	IX
247 mm	76 mm	49 mm	20 mm	76 mm

Um Röhre I in das Calorimeter zu bringen, war dieselbe, doppelt umgebogen. In gleicher Weise war Röhre IX gebogen.

Die weiteren Röhren V—VIII waren cylindrisch mit folgenden Abmessungen. Als Länge ist der Abstand zwischen den Enden der kurzen (10 mm langen) Electroden gerechnet.

	V	VI	VII	VIII
Innerer Durchmesser	5 mm	9 mm	6 mm	10 mm
Länge	20	21	42	48

Um ein Bild des Versuchsganges zu entwerfen, welches gleichzeitig die Genauigkeit der Beobachtung wiedergiebt, sollen einige willkürlich herausgegriffene Versuche ausführlicher dargestellt werden.

In der Spalte t stehen die Zeiten der Ablesung des Standes n des Aethertropfens im Calorimeter. a bedeutet den Galvanometerausschlag, 1 Dan. die Empfindlichkeit des Galvanometers.

a) Versuche ohne Condensator.

1. Röhre I im Cal.; nur Röhre I im Stromkreis (Str.); Druck $p = 3,9$ mm.

t	n
45'	298
46'	297

Es erfolgte ein Schlag bei 10 Amp. primären Strom. $Q = 31$ (1 Dan. 213).

t	n
50'	305
51'	298

Eigenbewegung des Abschlusstropfens 1 Scalentheil (Sct.) in 1' vor und 7 Sct. in 1' nach dem Versuch, im Mittel 4 Sct. in 1'. Gesamtausschlag $W = 4.4 + 8 = 24$ Sct. für die Erwärmung durch einen Schlag. Wird die Empfindlichkeit des Galvanometers auf die als normal angenommene

von 187 reducirt und dann das Verhältniss von W/Q , also Ausschlag des Calorimeters für 1 Sct. Ausschlag des Galvanometers, bestimmt, so ist

$$\frac{W}{Q} = 0,88.$$

2. Röhre I im Cal., Röhre I und III im Stromkreis.
Druck $p = 1,26$ mm.

t	n
34'	128
35'	121
36'	115

Ein Schlag, primärer Strom 10,9 Amp. $Q = 49$ (1 Dan. 145)

t	n
39	128
40	120
41	112

Eigenbewegung 6,5 Sct. in 1' vor Versuch, 8 Sct. in 1' nach Versuch, $W = 3 \cdot 7,3 + 13 = 34,9$

$$\frac{W}{Q} = 0,89 \text{ (reducirt auf } E \text{ 187).}$$

b) Versuche mit Condensator.

1. Röhre III im Cal., Röhre III im Str., Druck $p = 0,34$ mm.

t	n
7'	728
8'	735

Erster Schlag $Q = 140$ Sct. (1 Dan. 692)

t	n
14'	733
15'	740

Zweiter Schlag $Q = 138$ Sct. (1 Dan. 692)

t	n
19'	722
20'	728

Eigenbewegung für 1. 7 Sct. in 1' vor Versuch, 7 Sct. in 1' nach Versuch

$$W = 6 \cdot 7 + 2 = 44, \quad \frac{W}{Q} = 0,314;$$

für 2. 7 Sct. 1' vor Versuch, 6 Sct. in 1' nach Versuch

$$W = 4 \cdot 6,5 + 18 = 44, \quad \frac{W}{Q} = 0,319.$$

3. Röhre VI im Cal., Röhre VI im Str. Druck $p = 7$ mm

	t	n	
	37'	440	
	38'	475	
Erster Schlag	$Q = 89$		} (1 Dan. 281)
Zweiter "	$Q = 138$		
Dritter "	$Q = 134$		
	361		

	t	n
	43'	451
	44'	458

Eigenbewegung 35 Scth. in 1' vor Versuch, 7 Scth. in 1' nach Versuch

$$W = 5 \cdot 21 + 24 = 129, \quad \frac{W}{Q} = 0,357.$$

4.	t	n
	22'	375
	23'	375

Ein Schlag $Q = 112$ (1 Dan. 281)

	t	n
	29'	334
	30'	334

Eigenbewegung Null

$$W = 40, \quad \frac{W}{Q} = 0,366.$$

Versuch 3 zeigt ein Beispiel solcher Versuche, bei welchen zur Erhöhung des Ausschlages mehrere Schläge hintereinander gegeben wurden. Zwischen den einzelnen Schlägen verstrichen meist 20 Sec., um das Galvanometer zur Ruhe kommen zu lassen.

A. Verhältniss der entwickelten Wärme W zur Strommenge Q bei demselben Druck und der annähernd gleichen electromotorischen Kraft der Electricitätsquelle.

In der folgenden Tabelle bedeutet i die Stärke des primären Stromes beim Inductionsapparat.

p	i	Q	W	W/Q	
Versuch ohne Condensator.					
0,22	11,5	55	25	0,603	} Rohr I im Cal., Rohr I und II im Stromkreis
0,22	12,9	92	36	0,662	
1,26	12	90	51,2	0,765	
1,26	10	41	23,8	0,751	} Rohr I im Cal., Rohr I und IV im Stromkreis
1,26	12	43	25,5	0,797	

p	Q	W	W/Q	
Versuche mit Condensator. 1 Mikrofarad.				
0,06	243 in 4 Schlägen	108	0,444	} Rohr VI im Cal., Rohr VI im Stromkreis
0,06	119 in 8 Schlägen	53	0,445	
2,9	165 in 8 Schlägen	94	0,570	} Rohr II im Cal., Rohr II und VII im Stromkreis
2,9	83 in 5 Schlägen	48	0,578	

Ladung zweier Condensatoren von zusammen 1,8 Mikrofarad durch constante Batterie.

17,5	79 78 121 78	4 Schläge hintereln.	114	0,320	Batterie — 848 Volt
17,5	76 88 79	3 Schläge hintereln.	77	0,317	

Die Zahlen der Spalte W/Q zeigen die Proportionalität zwischen W und Q bei demselben Druck.

B. Verhältniss der Stromwärme zum Druck und den Grössenverhältnissen der Entladungsröhre.

Die folgenden Zusammenstellungen und die entsprechenden graphischen Darstellungen enthalten gleichzeitig das Material für die Abhängigkeit des Verhältnisses W/Q , also der bei derselben Strommenge in verschiedenen Entladungsröhren entwickelten Wärme vom Druck und Grössenverhältnissen der Entladungsröhre. Nachdem die Proportionalität zwischen W und Q für dieselbe Röhre bei gleichem Druck und derselben electromotorischen Kraft nachgewiesen ist, genügt es die Werthe von W/Q aufzuführen.

1. Versuch mit Inductionsapparat. Die Zahlen für W/Q sind Mittelwerthe aus einer grossen Zahl von Beobachtungen (3—31).

Tabelle I.

p	W/Q			
	I	II	III	IV
10,52	1,06		0,448	0,361
5,96	0,848	0,407		0,251
3,9	1,110	0,323	0,351	0,359
1,24	0,763	0,461	0,406	0,405
0,22	0,653	0,405	0,391	0,297
?	0,909	0,366	0,221	0,164

Diese Tabelle ist in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Die in Fig. 6 dargestellte Tab. II folgt auf den beiden folgenden Seiten. Hierbei bedeuten in Klammern stehende Zahlen die äussersten der in den Versuchen erhaltenen Werthe,

aus denen die vor der Klammer stehenden Zahlen Mittelwerthesind.

2. Versuche mit constanter Batterie (weite Röhre),

a) mit Condensator von 1 Mikrofara

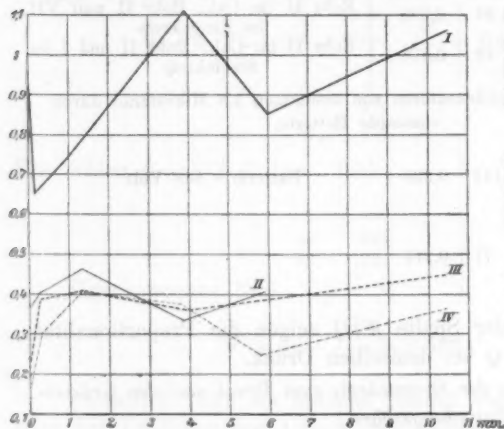


Fig. 5.

p	W/Q
31 mm	0,43
18,9	0,33
7,9	0,18
4,1	0,37
0,5	0,42

b. constanter Stromdurchgang der Batterie während 20 Sec.

p	W/Q
14,1 mm	6,5
4,78	4,5
1,8	5,9
0,4	6,2
24	7,5
11,4	5,5
3,8	5,5
1,7	5,5
0,3	6,1

Tabelle II.
Graphische Darstellung in Fig. 6.

<i>p</i>	II	IV	V	VI	VI ₁	VIII
50,11						0,95 (1—0,90)
42,30					0,58 (0,56—0,59)	
42,16				0,40 (0,45—0,36)		
30,26			0,34 (0,33—0,36)			
26,38				0,28 (0,26—0,29)	0,48 (0,47—0,49)	0,46 (0,40—0,52)
25,20						
17,90		0,38 (0,35—0,47)				
17,24			0,23 (0,17—0,27)			
15,34	0,35 (0,29—0,39)					
15,24				0,22		0,43 (0,40—0,47)
12,72	0,34 (0,34—0,34)	0,41 (0,39—0,42)				
12,50						
12,02						
10,8	0,34 (0,34—0,34)			0,21 (0,17—0,25)		
9,92			0,26 (0,22—0,32)			
9,84			0,26 (0,25—0,27)			
9,62						
6,66		0,27 (0,25—0,28)	0,21 (0,18—0,22)			
6,08				0,21 (0,20—0,22)		
6,54				0,20 (0,19—0,21)		
6,10						
6,54						
5,42	0,31 (0,22—0,36)			0,28 (0,27—0,28)		0,44
4,76						

p	II	IV	V	VI	VII	VIII
4,06				0,26 (0,16—0,30)		
3,92					0,28 (0,26—0,29)	0,33 (0,27—0,38)
3,82				0,26 (0,23—0,29)		
3,90						
3,93						
3,32	0,27 (0,26—0,27)	0,36 (0,36—0,36)				
2,52		0,34 (0,33—0,37)				
2,74	0,27 (0,22—0,30)					
2,18			0,32 (0,31—0,33)			
1,76				0,25 (0,21—0,30)		
1,98						
1,64	0,25 (0,21—0,26)	0,27 (0,26—0,28)				
1,46			0,45 (0,44—0,46)			
1,38						
1,28				0,21 (0,20—0,22)		0,41 (0,40—0,42)
1,22				0,24 (0,27—0,28)		
0,76	0,27 (0,27—0,27)					
0,96		0,31 (0,25—0,36)				
0,32		0,35 (0,34—0,35)				
0,70			0,66 (0,61—0,60)		0,22 (0,20—0,25)	
0,68						0,42 (0,38—0,45)
0,48						
0,34		0,37 (0,33—0,42)				
0,32					0,32 (0,28—0,35)	0,39 (0,39—0,40)
0,22						
0,08	0,49 (0,31—0,59)					

Durchweg ändert sich W/Q derart, dass in der Gegend der grössten Strommenge ein sehr ausgesprochenes Minimum auftritt.

Dass der Querschnitt keinen Einfluss auf den Werth von W/Q hat, zeigt der Werth der Röhren V und VI, VII und VIII.

Dagegen gibt die Capillare IV ein wesentlich grösseres W/Q , wie die nicht eingeschnürten Röhren V und VI von gleicher Länge.

Die Werthe für V verglichen mit VII oder VI mit VIII

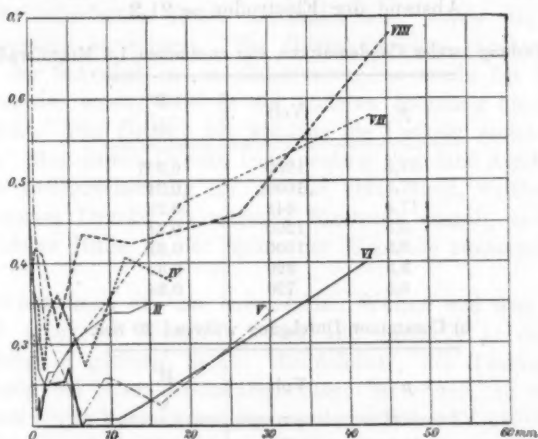


Fig. 6.

zeigen, dass die Vergrösserung der Länge den Werth von W/Q wesentlich erhöht. Bei capillaren Röhren erscheint dieser Unterschied nur, wenn man die sehr lange Röhre I mit den drei anderen II, III und IV zusammenstellt. Hierbei ist zu beachten, dass diese Röhre I, um dieselbe in das Calorimeter einführen zu können, zweimal umgebogen war, sodass die so gebildeten drei gradlinigen Strecken dicht nebeneinander liegen. Um zu sehen, ob in einer solchen Umbiegung ein Grund zu einem grösseren Werth von W/Q zu suchen ist, wurde eine Röhre IX von der Länge der Röhre II, jedoch mit doppelter Umbiegung, hergestellt. In der That ergab sich für IX ein wesentlich grösserer Werth von W/Q bis auf den

Bereich der grössten Strommenge (Q_m), wo beide Röhren ziemlich gleiche Werthe für W/Q aufweisen.

C. *Verhältniss des Verhältnisses W/Q zur electromotorischen Kraft (A) der äusseren Electricitätsquelle.*

Diese Versuche liessen sich am überzeugendsten mit der constanten Batterie durch Veränderung der Zahl der Elemente darstellen. Die benutzte Röhre hatte

Äusserer Durchmesser = 11,5 mm

Äussere Länge = 39,8

Abstand der Electroden = 21,2

a) Ladung zweier Condensatoren von zusammen 1,8 Mikrofarad.

p	Volt	$\frac{W}{Q}$
17,5	1200	0,337
17,5	1000	0,34
17,5	848	0,28
3,5	1200	0,34
3,5	1000	0,31
3,5	920	0,35
3,5	720	0,34

b) Constanten Durchgang während 20 Sec.

p	Volt	$\frac{W}{Q}$
11,6	1200	5,1
11,6	820	4,3
3,6	1200	4,55
3,6	1000	4,49
3,6	820	4,4
4,78	1200	4,5
4,78	1000	4,6
4,78	758	3,6

Bei sehr geringen electromotorischen Kräften ist somit der Quotient W/Q stets kleiner wie bei grösseren. Bei höheren Drucken tritt dieser Unterschied mehr hervor.

D. *Unterschied der Wärmeentwicklung an den beiden Electroden.*

Während bei hohen Drucken die positive Electrode stärker erwärmt wird, wie die negative, findet bei niedrigeren Drucken

das Umgekehrte statt. Der Druck, bei welchem diese Umkehr eintritt, wurde auf doppelte Weise ermittelt.

Eine Entladungsröhre war doppelt umgebogen, sodass die beiden Schenkel in zwei nebeneinander liegende Calorimeter tauchten. Diese letzteren sind durch eine gemeinsame Capillare verbunden, in welcher sich der Abschlusstropfen befindet. Die Richtung des Ausschlages des Tropfens bei eingetretener Entladung gab an, in welchem Schenkel eine grössere Erwärmung eintrat. Um etwaige Ungleichmässigkeiten der Calorimeter und solche in der Eintauchungstiefe der Schenkel der Geissler'schen Röhre auszugleichen, wurde die Entladungsröhre gewechselt. Bei Gegenversuchen tauchte nur einer der Schenkel in ein Calorimeter; es wurde der Strom bald in der einen, bald in der anderen Richtung hindurchgeschickt. Der Druck, bei welchem die Umkehr eintrat war 8 mm. Bei diesem Drucke trat insofern auch eine Aenderung in der Lichterscheinung ein, als das blaue Licht, welches bei niedrigerem Drucke die negative Electrode umgab, sich auf eine kleine Hülle an der Spitze der Electrode zusammenzog.

Wollte man aus der entwickelten Wärme und dem Gasgehalt unter der Annahme, dass alle Gastheile an der Erwärmung in gleicher Weise theilnehmen, die Temperaturerhöhung bei einem Entladungsschlage berechnen, so ergiebt sich aus einem Versuch mit der capillaren Röhre IV 649000° C. Zu Grunde gelegt ist die specifische Wärme bei constantem Volumen. Die ganze Berechnung hat keinen rechten Hintergrund, weil die genannte Annahme unwahrscheinlich ist.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

**6. Ueber Kathodenstrahlen
und continuirliche Entladung in Gasen;
von O. Lehmann.**

(Hierzu Taf. II Fig. 1–40.)

Faraday, welcher zuerst die Entladungen in verdünnten Gasen näher untersuchte, glaubte gefunden zu haben, dass die positive und negative Entladung *stets* durch einen dunklen Raum voneinander geschieden sind. Diese (unrichtige) Beobachtung führte ihn zu der Vermuthung, die Art der Ausgleichung der electricischen Kräfte sei in den beiden Theilen der Entladung eine verschiedene.¹⁾

Immerhin hielt er an der Ansicht fest, zu welcher ihn die Versuche von Harris²⁾ über die Schlagweite von Funken geführt hatten, dass auch die Entladungen in verdünnten Gasen disruptive, somit intermittirende seien und dass zum Eintritt jeder Einzelentladung nothwendig sei, dass an einer Stelle des electricischen Feldes der Polarisationszustand der Gasmoleculé, d. h. das Potentialgefälle, einen so hohen Werth erlangt habe, dass dort die Moleculé den Spannungszustand nicht mehr ertragen können, worauf dann, wie beim Anstossen eines Kartenhauses, mit einem Male Zusammensturz des ganzen Systems erfolge, indem unter Licht- und Wärmebildung alle Moleculé momentan in den unpolarisirten Zustand zurückkehren. Erst allmählich — je nach dem Widerstand des Schliessungskreises langsamer oder schneller — nähmen die Moleculé von neuem Spannungszustand an, und beim abermaligen Ansteigen der Spannung bis zum Entladungswerth erfolge ein zweiter Durchbruch etc.³⁾

Nach Faraday's Vorstellung ist somit der Entladungsvorgang ein Process, welcher sich in den Gasmoleculén abspielt und nicht eintreten kann, wenn kein Gas vorhanden ist.

1) Faraday, Experimentaluntersuchungen I. § 1547. 1838.

2) Harris, Phil. Trans. 124. p. 225. 1834.

3) Faraday, l. c. § 1406, 1410 u. f.

Er ist seiner Natur nach stets intermittirend, und zwar auch dann, wenn den Electroden stetig Electricität zufließt, indem bald an diesem, bald an jenem Punkte der Electrodenoberfläche zuerst der Entladungsgradient erreicht wird und diese Einzelentladungen sich so rasch folgen, dass ein *stetiger* Strom in der Leitung zu Stande kommt, wie in der Wasserleitung einer Stadt, obschon die Wasserhähne im allgemeinen nicht dauernd geöffnet sind, sondern bald da, bald dort ein solcher in Gebrauch genommen und wieder geschlossen wird.¹⁾

Plücker in Bonn, welcher in Verbindung mit dem dortigen Erfinder der Quecksilberluftpumpe, Geissler, zuerst die Entladungen in *möglichst hoch evacuirten* Glasgefäßen untersuchte, fand nicht nur Faraday's Beobachtungen über den scheinbaren Unterschied von positivem und negativem Licht bestätigt²⁾, sondern glaubte — wieder auf Grund unzureichender Versuche — einen völlig neuen Unterschied gefunden zu haben, nämlich ein verschiedenes Verhalten gegenüber magnetischen Kräften. Das positive Licht sollte sich wie ein biegsamer stromdurchflossener Leiter verhalten, während das negative aus *Strahlen* zu bestehen schien, welche „von den einzelnen Punkten der negativen Electrode divergirend nach der umgebenden Glaswand hingehen und von dieser wieder zur Electrode zurückkehren“. Diese Strahlen sollten also *recurrente Ströme* sein und in directem Widerspruch zu den electrodynamischen Gesetzen sich in die magnetischen Curven, welche durch ihre Ausgangspunkte gehen, concentriren.

Hittorf führte später den Nachweis, dass jene Beobachtungen nicht ganz genau waren³⁾, dass vielmehr die Strahlen des negativen Lichtes als *einfache* Ströme zu betrachten sind, welche die Richtung zur Kathode verfolgen und den electrodynamischen Gesetzen gehorchen. Nichtsdestoweniger hielt er an der Ansicht fest, die Art und Weise der Fortpflanzung der Electricität im positiven und negativen Licht sei eine verschiedene. „Die eine“, sagt er, „welche im positiven Lichte sich geltend macht, ist dem Vorgange analog, dem wir bei der Leitung der Metalle und Electrolyte beegnen.

1) Faraday, l. c. § 1536.

2) Plücker, Pogg. Ann. 116. p. 45. 1862.

3) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 220, 223. 1869.

Die zweite dagegen, welche das (negative) Glimmlicht bildet, gehört den Gasen eigenthümlich an und verdient eine grössere Beachtung, als ihr bis jetzt zugewandt wurde. *Bei derselben sind die Theilchen der negativen Oberfläche Ausgangspunkte einer Bewegung, welche im gasförmigen Medium gleichmässig nach allen Seiten strahlenförmig sich ausbreitet und darin mit der Wellenbewegung übereinstimmt.*“

Lässt sich schon Plücker's Ansicht, dass die Entladung von der Kathode unabhängig vom Verlauf der Kraftlinien zur Glaswand und von dieser zur Kathode zurückgehen soll, auf keine Weise mit Faraday's Vorstellungen über den Entladungsprocess, welchen zufolge Entladung überall da eintritt, wo das Potentialgefälle einen bestimmten Werth überschreitet, in Uebereinstimmung bringen, so ist in dem citirten Satze Hittorf's mit voller Klarheit die Ansicht vertreten, die Bildung des negativen Glimmlichtes (welches unter Umständen allein auftreten kann, während die Anode völlig dunkel bleibt)¹⁾, könne aus dem Verlauf der Kraftlinien und dem Entladungspotentialgefälle nicht abgeleitet werden, sei vielmehr ein von der disruptiven Entladung völlig verschiedener Process, welcher *continuirlich* andauern kann, während das Zerreißen eines Mediums im Sinne Faraday's naturgemäss nicht stetig sich fortsetzen kann, selbst wenn durch Häufung von Einzelentladungen an verschiedenen Stellen der Electroden in den Zuleitungen zu den Electroden der Strom *continuirlich* wird.

Immerhin hält Hittorf anscheinend noch fest an der Auffassung, dass der Entladungsvorgang ein Vorgang im *Gas* sei. Im Gegensatz dazu versuchte später Goldstein²⁾, welcher Hittorf's Auffassung der negativen Lichterscheinung als einer Wellenbewegung adoptirte und den Plücker'schen Strahlen den Namen „Kathodenstrahlen“ gab, den Nachweis zu führen, dass man das negative Licht als eine Wellenbewegung im *Aether* aufzufassen habe, welche auch dann noch eintreten könnte, wenn das Gas völlig entfernt wäre.

Goldstein glaubte sogar beobachtet zu haben, dass sich diese Wellenbewegung auch in diejenigen Theile des Gases

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 602. 1879.

2) Goldstein, Monatsber. der Berl. Akad. 1876. p. 284.

hinein fortsetzen kann, welche von positivem Licht erfüllt sind, wie auch umgekehrt dieses an Stellen aufzutreten schien, wo sich bereits negatives Licht befand; im Gegensatz zu Faraday, welcher der Meinung war, dass beide Lichtarten stets durch den dunklen Raum geschieden seien.¹⁾

Der Umstand, dass da, wo die Kathodenstrahlen auf die Glaswand treffen, hellgrünes Phosphoreszenzlicht entsteht, was schon Plücker²⁾ beobachtet hatte, schien ihm ein Beweis dafür zu sein, dass man die Kathodenstrahlen als eine Art *kurzwelliger Lichtstrahlen* aufzufassen habe.

Mit voller Bestimmtheit wurde diese Auffassung später ausgesprochen von E. Wiedemann³⁾, welcher zugleich den Nachweis führte, dass eine von W. Crookes⁴⁾ vertretene Auffassung, welcher zufolge die Kathodenstrahlen einen besonderen Zustand der Materie darstellen sollen, unhaltbar ist.

Crookes hatte die Ansicht ausgesprochen, das negative blaue Licht entstehe ebenso wie das grüne Phosphoreszenzlicht der Glaswand durch die Stosswirkung der von der Kathode fortgeschleuderten electrischen Molecüle. Nach E. Wiedemann soll dasselbe dagegen eine Fluorescenz- oder Phosphorescenzerscheinung sein, hervorgebracht durch an sich lichtlose, unsichtbare kurzwellige Lichtstrahlen, welche durch ähnliche Wirkung auf das Gas als Kathodenstrahlen sichtbar werden.

Hatten nun die bisher besprochenen Untersuchungen alle zu dem Ergebniss geführt, dass, wie Faraday auf Grund einer irrigen Beobachtung angenommen hatte, positives und negatives Licht grundsätzlich verschieden seien, so führten zahlreiche weitere Versuche Goldstein⁵⁾ dazu, diese Verschiedenheit, im Gegensatz zu seinen früheren Aeusserungen, zu leugnen. Er sagt: „Nachdem ich erkannt hatte, dass die Charaktere des negativen Lichtes an jeder beliebigen Stelle der positiven Lichtsäule durch blosse Querschnittsänderung des Entladungsraumes sich hervorrufen lassen und dass jede

1) Goldstein, Sitzungsber. der Wien. Akad. 1876, Nov. und „Eine neue Form electrischer Abstossung“, Berlin, 1880. p. 8.

2) Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 111. 1859.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 782. 1883.

4) W. Crookes. Phil. Mag. Jan. 1879.

5) Goldstein, Wied. Ann. 12. p. 257. 1881.

einzelne positive Schicht nichts ist, als ein modificirter Büschel negativen Lichtes, wurde jener Gegensatz von Kathodenlicht und positivem Lichte mir ebenso zweifelhaft, wie schon früher eine grosse Zahl anderer vermeintlicher Gegensätze zwischen beiden, deren Aufhebung mir bereits gelungen war.“ Er hält indess, ebenso wie E. Wiedemann, fest an der Ansicht, dass nicht die Gasmasse, sondern der *Aether* das Substrat der Entladung bilde.¹⁾ „Die Entladung stellt eine Bewegung des freien Aethers dar und ist an sich lichtlos. Diese Bewegung des Aethers verschwindet, indem sie den Gasmoleculen und den sie constituirenden Atomen sich mittheilt; die Theilchen eines jeden Molecüls schwingen dann nach den specifischen Structur- und Elasticitätsverhältnissen des Molecüls und übertragen die so in ihnen erregten Transversalschwingungen wieder als solche auf den Aether; so wird die ursprünglich electriche Bewegung zu Licht, und zwar zu Licht, dessen Oscillationsperioden abhängen von der specifischen Natur des Gasmolecüls.“ „Das Leuchten electricch durchströmter Gase sehe ich hiernach an als ein Resonanzphänomen.“

Dieser Auffassung schloss sich auch Hertz²⁾ an, nachdem er durch eingehende Versuche glaubte erkannt zu haben, dass die Lichtphänomene in electricch durchströmten Gasen in keinem Zusammenhang zu den Stromlinien stehen, somit nur zu deuten seien als Fluorescenz- oder Phosphorescenzphänomene, hervorgerufen durch Strahlen, welche sich unabhängig von der Strombahn fortpflanzen.

Nachdem fernerhin noch E. Wiedemann und H. Ebert zahlreiche weitere Beobachtungen beschrieben haben, welche zu Gunsten dieser, im wesentlichen zuerst von E. Wiedemann aufgestellten Ansicht sprechen, scheint dieselbe nahezu allgemeine Annahme gefunden zu haben³⁾, mit der Modification, dass gewöhnlich an dem principiellen Unterschied von Kathodenstrahlen und positivem Licht, wie ihn die älteren Autoren glaubten nachgewiesen zu haben, festgehalten wird.

1) Goldstein, Wied. Ann. 12. p. 265. 1881.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 19. p. 809. 1883.

3) Vgl. G. Wiedemann, Electricität; Winkelmann, Handb. der Physik etc.

Eine Ausnahme machen die Abhandlungen des Verfassers¹⁾, welche umgekehrt der Goldstein'schen Ansicht nur insoweit beistimmen, als dieselbe völlige Identität von positivem und negativem Licht behauptet, dagegen die Auffassung des Entladungsvorganges als Bildung von Strahlen im Aether leugnen und in directem Widerspruch stehen zu den Versuchsergebnissen von Hertz, insofern sie völlige Uebereinstimmung von Strombahn und Lichterscheinung annehmen²⁾ und durchaus im Faraday'schen Sinne das Gas als Substrat des Entladungsprocesses betrachten.

Wenn ich es bisher unterlassen hatte, diesen auf zahlreiche Beobachtungen gegründeten Widerspruch gegen eine fast allgemein angenommene Theorie ausführlicher als geschehen zu motiviren, so lag die Ursache darin, dass mir die Gelegenheit fehlte, die für genauere Untersuchungen geeigneten Apparate zu beschaffen. Es ist unbedingt nöthig, zu entscheidenden Versuchen auf diesem Gebiete eine Electricitätsquelle zu verwenden, welche bei den in Betracht kommenden Stromstärken constante Spannung von ausreichender Höhe zu liefern vermag, d. h. eine galvanische Batterie oder Accumulatorenbatterie von grosser Elementenzahl oder eine Hochspannungsdynamomaschine. Letztere liefert minder constante Spannung, hat aber den grossen Vorzug, dass sich durch Aenderung des Magnetisirungsstromes die Spannung stetig (ohne plötzliche Sprünge) vermehren und vermindern lässt. Nachdem ich, wie in der citirten Arbeit angegeben, in den Besitz solcher Apparate gekommen war³⁾, habe ich die Versuche wieder aufgenommen und gebe nachstehend einige der erzielten Resultate. Gewöhnlich wurde die Dynamomaschine mit der Accumulatorenbatterie in Serie geschaltet und ein passender Wasserwiderstand in die Leitung eingefügt. Hierdurch war es möglich, Spannungen bis zu 4000 Volt zu erzielen, welche für Entladungen in nicht zu engen Geissler'schen Röhren ausreichten. Für sehr hohe Verdünnungsgrade wie in Crookes'schen Apparaten musste allerdings die früher benutzte⁴⁾ mächtige Hochdruckinfluenz-

1) Zusammengestellt in O. Lehmann, Molecularphysik II.

2) O. L., Wied. Ann. 55. p. 373. 1895.

3) O. L., Wied. Ann. 55. p. 364. 1895.

4) O. L., Wied. Ann. 44. p. 642. 1891.

maschine beigezogen werden, doch wurden Versuche mit derselben nur vergleichsweise angestellt, um zu erkennen, ob etwa in solchen sehr stark verdünnten Gasen wesentlich andere Erscheinungen auftreten. Wo diese Maschine angewendet wurde, ist dies im Folgenden jeweils ausdrücklich angegeben. Infolge der grossen Ergiebigkeit der Maschine und des hohen Widerstandes der sehr verdünnten Gase war übrigens der Strom in diesen Fällen jedenfalls ebenso gleichmässig, wie er es bei Anwendung einer Accumulatorenatterie gewesen wäre, namentlich wenn (wie gewöhnlich) die Conductoren zum Ausgleich der kleinen Schwankungen mit grossen Batterien von Leydener Flaschen in Verbindung gesetzt wurden.

I. Besteht ein Unterschied zwischen positivem und negativem Licht?

Die mehr oder minder deutliche (häufig aber nicht vorhandene) Farbenverschiedenheit der beiden Lichtarten, welche hauptsächlich bei Entladungen in Stickstoff (und Argon) hervortritt, sowie das Auftreten des dunkeln Trennungsraumes, welcher aber auch fehlen kann, beweisen aus den schon von Goldstein u. A. erörterten Gründen nichts für das Vorhandensein eines wesentlichen Unterschiedes. Die Eigenschaft, Phosphorescenzlicht zu erregen, welche man gewöhnlich nur bei dem negativen Licht beobachtet, kommt zuweilen auch dem positiven Lichte zu¹⁾, und auch die scheinbare Strahlenbildung, welche zur Aufstellung des Begriffes Kathodenstrahlen führte, kann nach den Goldstein'schen Versuchen im positiven Lichte wieder gefunden werden. Selbst das magnetische Verhalten, welches Plücker als wesentlichsten Unterschied betrachtete, ist im Princip bei beiden Lichtarten dasselbe, insofern im allgemeinen sowohl die positiven wie die negativen Stromfäden sich wie biegsame Leiter um die magnetischen Kraftlinien herumzuwickeln streben.²⁾

Als fundamentale Verschiedenheit kann dagegen die *Structur* der Lichtmassen bezeichnet werden, da das negative Licht stets aus drei Theilen, dem hellen röthlichen Saum an der

1) Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 111. 1859.

2) Vgl. auch O. L., Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 97. 1895.

Kathode, dem dunklen Kathodenraum und dem blauen Glimmlicht besteht, welches letztere gegen den dunkeln Kathodenraum scharf abgegrenzt ist, während die positive Lichtsäule entweder zusammenhängend oder in eine mehr oder minder grosse Anzahl von Schichten untertheilt ist (die sich nicht mit den drei Schichten des negativen Lichtes vergleichen lassen) und niemals einen dunkeln Raum zeigt, welcher dem dunkeln Kathodenraum entspräche.

Ich hoffte am besten Aufschluss über die wirkliche Verschiedenheit oder Identität der beiden Gebilde erhalten in Fällen, wo dieselben unmittelbar aneinandergrenzen, d. h. bei sehr geringer Electroden distantz.

Versuche dieser Art sind schon früher von Hittorf¹⁾, E. Wiedemann²⁾ und von mir selbst³⁾ ausgeführt worden. Von zahlreichen neueren Versuchen sollen nur einige besonders auffällige nachstehend beschrieben werden.

1. Zwei stabförmige Electroden.

Bei den in einer vorhergehenden Abhandlung⁴⁾ beschriebenen Versuchen wurden öfters drahtförmige Electroden von etwa 10 cm Länge, welche in kreisförmige Scheiben von etwa 25 cm Durchmesser eingesetzt waren, benutzt. War die Electroden distantz gross, so zeigten sich die bekannten Erscheinungen, wurde sie aber auf etwa 1 cm vermindert, so sprang plötzlich das rothe positive Licht auf das negative über, eine conische Schicht absondernd, welche durch einen dunkleren Raum von dem übrigen positiven Licht getrennt war (Taf. II, Fig. 1).

Bei vergrösserter Stromstärke oder weiter verminderter Electroden distantz traten noch mehr positive Schichten auf das negative Licht über, sodass dieses zuweilen in seiner ganzen Länge mit zahlreichen rothen Trichtern bedeckt erschien (Fig. 2). Abermalige Vergrösserung der Stromstärke oder Verminderung des Luftdruckes bewirkte weiter Uebergang des negativen Glimmlichtes auf die Scheibe, in welche die

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 197. 1869.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 768. 1888

3) O. Lehmann, Molecularphysik II. p. 288 ff.

4) O. L., Wied. Ann. 55. p. 361. 1895.

Drahtkathode eingesetzt war und es entstand dann die in Fig. 25 von Taf. III, Bd. 55, 1895 dargestellte Anordnung der Schichten, wobei die auf der Platte aufsitzenden nahezu cylindrischen Ringe öfters sehr grossen Durchmesser (bis zu 10 cm und mehr) hatten. Zuweilen waren nur wenige solcher Schichten vorhanden, zuweilen auch zahlreiche, und nicht selten verschmolzen sie zu einer anscheinend continuirlichen das negative Licht vollständig einhüllenden rothen Lichtmasse von der Form eines umgestürzten Kelches (Fig. 3), dessen Rand sich zu einer unmittelbar an das blaue Glimmlicht angesetzten rothen ringförmigen Scheibe verbreiterte.

2. Zwei plattenförmige Electroden.

Zwei kreisförmige Messingblechscheiben von 3 cm Durchmesser wurden in 2 mm Abstand mit concentrischen Stromzuleitungen (Messingröhre und Messingdraht mit Glasröhren umgeben) inmitten einer 8 cm weiten cylindrischen Glasflasche angebracht, welche soweit evacuirt wurde, dass der dunkle Kathodenraum eine Dicke bis zu 2,5 cm erreichte. Je nachdem die negative Platte unten oder oben war, hatte dann die Lichterscheinung das Aussehen der Fig. 4 oder 5 (oder 6).

Wie man sieht, ist im letzten Falle (6) nur positives Glimmlicht vorhanden, welches durch einen dunkeln Raum scharf abgesondert ist von der blauen nebelartigen Lichtmasse ausserhalb des dunklen Kathodenraumes. Bei den beiden ersteren Figuren folgen auf das positive Glimmlicht mehrere Schichten positiven Lichtes, welche im wesentlichen senkrecht stehen zur Grenze des dunkeln Kathodenraumes und scheinbar das blaue negative Licht vollständig verdrängen. Die Schichten entwickelten sich nicht symmetrisch um die Axe, sondern bevorzugten die linke Seite des Entladungsgefässes, während auf der rechten Seite die Lichtmasse ebenso wie im vorigen Falle als nebelartiges blaues Glimmlicht erschien.

Anscheinend hat sich auf der linken Seite dieser Lichtnebel zu positiven Schichten verdichtet, woraus zu schliessen wäre, dass nicht nur, wie Goldstein zeigte, positives Licht in der Form von negativem, sondern auch dieses in der Form von positivem erscheinen kann. Höchstwahrscheinlich findet indess in diesen Fällen eine gegenseitige Durchdringung der

Lichtstrahlen statt, wie unten (p. 337 u. ff.) weiter ausgeführt wird, insofern in äusserst rascher Folge eine Entladung der Kathode in Form der blauen Glimmlichtstrahlen gegen die Glaswand oder gegen umgebende Luftschichten stattfindet und dann wieder Entladung der Anode in Form des rothen positiven Lichtes, durch welche die Electrisirung der Glaswand oder Luftmolecüle wieder beseitigt wird.¹⁾

Wurden die oberen Seiten beider Platten mit Glimmerscheiben bedeckt, sodass dort der Strom nicht austreten konnte, so zeigte sich die Lichterscheinung Fig. 7, d. h. der sonst 15 mm dicke dunkle Raum zog sich an der freien Plattenoberfläche so weit zusammen, dass das positive oder verdichtete negative Licht noch in dem engen nur 1—2 mm dicken Zwischenraume zwischen beiden Platten Raum finden konnte. Beim Wechsel der Pole nahm der dunkle Raum an der nun aussen befindlichen Kathodenoberfläche seine normale Dicke an, während sich das positive Licht auf den Rand der Anode beschränkte.

3. Eine plattenförmige und eine punktförmige Electrode.

Wurde die eine der beiden Messingscheiben, diejenige welche an dem Draht befestigt war, entfernt, sodass nunmehr das Drahtende als punktförmige Electrode wirkte, so umgab sich die (nicht mit Glimmer bedeckte) Platte, wenn sie Kathode war, gemäss Fig. 8 nahezu vollständig mit dem dunkeln Raume von normaler Dicke und an die punktförmige Anode setzte sich ein ringsum durch diesen dunkeln Raum begrenztes, geschichtetes, röthliches Lichtbüschel, welches continuirlich in das blaue Glimmlicht ausserhalb des dunklen Raumes überging.

Beim Wechsel der Pole blieb die Platte dunkel und über dem Drahtende zeigte sich eine Anhäufung von blauem Glimmlicht in Form eines Kugelsegmentes durch den dunklen Raum von der mit rothem Lichte umsäumten Kathode getrennt (Fig. 9).

4. Eine ringförmige und eine punktförmige Electrode.

Inmitten eines kugelförmigen Glasgefässes von 20 cm Durchmesser wurde ein System von zwei Electroden, bestehend aus einem 2 mm dicken Messingdraht und einem davon durch

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 387. 1895.

ineinandergeschobene Glasröhren getrennten Messingrohr von 3 cm Durchmesser, welches letztere bis zum Rande wieder von Glas umgeben war, eingebracht. Der Strom war hierbei genöthigt von dem Drahtende nach der etwa 0,5 mm breiten ringförmigen Endfläche des Messingrohres überzugehen.

War letzteres negativ, so zog sich die Entladung, welche mit halbkugeligen Schichten an dem positiven Drahtende Fig. 10 begann, an verschiedenen Stellen mehrere Centimeter tief in den nur etwa 1 mm dicken Zwischenraum zwischen Messingrohr und Glasrohr hinein und erschien daselbst als ein System sehr enger, nur etwa 1—2 mm voneinander abstehender röthlicher Schichten, welche das negative Glimmlicht ersetzten. Auch in diesem Falle hat sich somit scheinbar das negative Licht zu positivem verdichtet. Beim Wechsel der Pole erschien an der Anode nur spärliches Glimmlicht, während die Kathode einen halbkugelförmigen Büschel von blauem Glimmlicht aussandte (Fig. 11).

Zuweilen zog sich aber auch in diesem Falle die Entladung in den Raum zwischen Kathode und Glasröhre hinein, daselbst als hellrothes Licht erscheinend, wobei die Grösse des blauen Glimmlichtbüschels sich erheblich verminderte (Fig. 12).

Die der Kathode anliegende Glasröhre wurde hierdurch stark erhitzt, somit leitend und infolge dessen selbst Kathode, sodass sich nun der Lichtfaden in den Zwischenraum zwischen dieser und der nächsten Glasröhre hineinzog etc.

II. Wie verlaufen die Stromlinien der Entladung?

Ist der Satz, dass die Lichterscheinungen die Bahn des Stromes bezeichnen und die Schichten senkrecht zu den Stromlinien verlaufen, wie ich ihn am angegebenen Orte aufgestellt habe, zutreffend, so werden die Stromlinien beispielsweise in den betrachteten Fällen Fig. 3, 6 und 8 durch die in den Fig. 13—15 gezeichneten Curven dargestellt, vorausgesetzt, dass auch bei den Versuchen 6 und 8 keine Durchkreuzung der Stromlinien stattfindet, was alleedings nur für einen Theil der Entladung zutreffen wird.

In allen Fällen tritt, wie man sieht, an der Grenze des dunkeln Kathodenraumes eine beträchtliche Ausbreitung und

scharfe Brechung der Stromlinien ein, als ob dieser Raum mit einer Substanz erfüllt wäre, welche den Strom nur in geringem Maasse zu leiten vermag.

Dieses Ergebniss steht in bester Uebereinstimmung mit früheren Versuchsergebnissen von Hittorf¹⁾ und Warburg²⁾, welchen zufolge sich dem Stromdurchgang an der Kathode ein beträchtliches Hinderniss entgegenstellt, sodass an der Grenze des dunkeln Kathodenraumes eine Anhäufung freier positiver Electricität eintritt, als ob die positive Lichtsäule ein Leiter ohne erheblichen Widerstand oder das negative Glimmlicht die eigentliche Oberfläche der Anode wäre. Thatsächlich findet auch fast die ganze Stromarbeit in der blauen Glimmlichthülle statt, wie aus der starken Temperaturerhöhung daselbst zu schliessen ist, in Folge deren schon bei sehr mässigen Stromdichten die Kathode bis zum Glühen und oberflächlichen Verdampfen erhitzt wird.

Die freie positive Electricität, welche an der Grenze des dunkeln Raumes angehäuft ist und fast der ganzen Ladung der Anode vor Eintritt der Entladung gleichkommt, ist in der dort vorhandenen Luft enthalten. Es ist also zu schliessen, dass positiv electrische Luft sehr schwer ihre Electricität an die Kathode abzugeben vermag. Das Fehlen einer entsprechenden negativ electrischen Lufthülle um die Anode lässt ebenso schliessen, dass negativ electrische Luft ihre Electricität sehr leicht an die Anode abgibt. Dabei ist es einerlei, aus welchem Material die Electroden bestehen, denn die polaren Unterschiede treten auch auf bei Verwendung von Glaselectroden oder Electroden aus Schwefelsäure (nach Paalzow).³⁾

III. Electriche Doppelschichten an den Electroden.

Die erhaltenen Ergebnisse scheinen mir darauf hinzuweisen, dass die polaren Unterschiede der Entladung auf der verschiedenen Entladungsfähigkeit der positiven und der negativen Gasionen beruhen, von welchen die ersteren ihre Electricisirung sehr viel schwieriger abgeben als die letzteren, sodass sich

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 213. 1869.

2) Warburg, Wied. Ann. 45. p. 26. 1892.

3) Die Literatur vgl.: O. Lehmann, Molecularphysik. 2. p. 304.

an der Kathode die noch unentladenen Ionen in weit grösserer Zahl ansammeln als an der Anode.

Dass sich electriche Luftschichten an Kathode und Anode anhäufen können, welche mit den dort vorhandenen electricen Ladungen electriche Doppelschichten bilden, habe ich schon früher aus dem Verhalten eines in die Entladungsbahn eingebrachten kleinen Metallstückes geschlossen ¹⁾, um welches sich die Stromlinien herumziehen wie um einen Isolator, statt in dasselbe einzudringen, wie in einen guten Leiter.

Allerdings erscheint es auf den ersten Blick schwer verständlich, dass electriche Luftschichten im Stande sein sollen, ihre Electricität in Berührung mit den entgegengesetzt electricen Electrodenoberflächen zu behalten, indess zeigt uns z. B. die Wirkungsweise des Electrophors, dass selbst sehr stark electricisirtes Harz, obschon es kein so vollkommener Isolator ist wie Luft, seine Electricität in Berührung mit dem entgegengesetzt electricen metallenen Electrophordeckel lange Zeit behalten kann.

Auch andere Erscheinungen weisen auf die Bildung electricer Doppelschichten hin, z. B. die *mangelhafte Saugwirkung der Spitzen*.

Wurde auf ein Aluminiumblattelektroskop ein etwa 50 cm langer verticaler Messingdraht von 2 mm Durchmesser aufgesetzt, dessen oberes Ende in eine 2 cm lange feine Spitze aus Platindraht von 0,03 mm Durchmesser auslief und das Ganze auf 1000 Volt geladen, so konnte eine zur Erde abgeleitete Messingscheibe von 25 cm Durchmesser der Spitze bis auf weniger als 3 mm Abstand genähert werden, ohne dass Entladung eintrat. Berechnet man aber das Potentialgefälle an der Spitze ²⁾, so ergibt sich, dass selbst eine sehr viel geringere Spannungsdifferenz, vielleicht schon eine solche von 1 Volt im Stande sein müsste Entladung zu veranlassen.

Da das hohe Potentialgefälle nur unmittelbar an der Spitze vorhanden ist, wird zunächst dort Entladung eintreten, indess nur in minimalem Maasse, insofern die entstandenen ungleich electricen Luftmoleculé an der Spitze festgehalten

1) O. L., Wied. Ann. 55. p. 375. 1895 und O. Lehmann, Electricität und Licht. p. 310. 1895.

2) Vgl. O. L., Electr. und Licht. p. 314. 1895.

werden und die weitere Entladung hindern, während die gleichartigen abgestossen werden.

Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei Geissler'schen Röhren. Wurden die aus etwa 2 mm starkem Aluminiumdraht bestehenden Electroden einer solchen Röhre von 1 m Länge und 5 cm Weite mit den Polen der Hochspannungs-accumulatorenatterie durch hohe Widerstände verbunden und die Spannung vorsichtig bis zu 750 Volt gesteigert, so erfolgte keinerlei merkbare Entladung, obschon in dem verdünnten Gase mit Rücksicht auf die zugespitzte Form der Electroden sehr viel geringere Spannungsdifferenz hätte genügen müssen die Entladung einzuleiten.¹⁾

Convective Entladung in Vacuumröhren. Um genau die Spannungsdifferenz zu ermitteln, bei welcher Entladung eintritt, wurde die Röhre mit äusseren Belegungen aus Stanniol versehen in solchem Abstand von den Electroden, dass directer Uebergang der Electricität durch Leitung oder merkliche Influenzwirkung der Electroden ausgeschlossen war. Diese Belegungen wurden mit einem Braun'schen Electrometer verbunden. Wurden nun die Electroden unter Zwischenschaltung eines Wasserwiderstandes mit den Klemmen der Hochspannungsdynamomaschine verbunden, so trat bei successiver Steigerung der Spannung durch Verstärkung des Stromes in den Magnetspulen plötzlich bei 750 Volt Ablenkung der Electrometernadel ein, d. h. es hatte Entladung der Electroden gegen die Glaswandung der Röhre stattgefunden.

Dass die Entladung alsbald wieder aufhörte, erklärt sich dadurch, dass die Ladung der Glaswände die Feldintensität derart abänderte, dass das Potentialgefälle in der Nähe der Electroden zur Fortsetzung der Entladung nicht mehr genügend war.

Wurde nun die Spannung weiter erhöht, so trat bei 900 Volt ebenso plötzlich zum zweitenmal Entladung gegen die Gefässwände ein, bei 1100 Volt zum drittenmal, dann noch ein- oder mehrmal, bis bei 1500 Volt der Strom in Form der gewöhnlichen leuchtenden Entladung anscheinend stetig direct von einer Electrode zur anderen ging.

1) Diese Spannung scheint auch wenig von der Form der Electroden abhängig zu sein, obschon sich damit das Potentialgefälle beträchtlich ändern müsste, wenn keine Doppelschicht vorhanden ist.

Diese sprungweise Wiederholung der Entladung nach jeweiliger beträchtlicher Steigerung der Spannung erklärt sich wohl kaum anders als dadurch, dass vor jeder neuen Entladung zunächst wieder electriche Doppelschichten an den Electroden gebildet wurden.

Die Entladungen gegen die Glaswand waren im allgemeinen dunkel, doch zeigte sich im völlig verfinsterten Zimmer auch öfters mehr oder minder deutliches Aufleuchten der Electroden, wobei man an der Kathode deutlich den dunkeln Raum und blaues Glimmlicht erkennen konnte.

Dieses Aufleuchten entspricht ganz den Vorstellungen Faraday's,¹⁾ welchen zufolge die convective Entladung gewissermaassen unvollendete disruptive Entladung ist, d. h. disruptive Entladung, welche nur in der jeder Electrode anliegenden Luftschicht stattfindet und die Luft da, wo sie ein Ende nimmt, electricch macht, sodass dieselbe als „electriccher Wind“ der Kraft des electricchen Feldes entsprechend sich von der Electrode fortbewegt.

Wechselstromentladungen in Vacuumröhren. Auch bei Anwendung von Wechselstrom zeigten sich dieselben Erscheinungen.

Wurde den Electroden von einem Heliostransformator, welcher durch eine Helioswechselstrommaschine gespeist wurde, unter Zwischenschaltung eines Wasserwiderstandes Wechselstrom zugeführt, so zeigte sich an dem mit den äusseren Belegungen verbundenen Electrometer kein Ausschlag, solange die mittlere Spannungsdifferenz der Electroden unter 250 Volt blieb. Von da an kamen die Blättchen des Electrometers zu starker Divergenz, bis bei 290 Volt Spannungsdifferenz leuchtende Entladung eintrat. Dabei ging die Divergenz der Blättchen auf einen kleinen constanten Werth zurück, der sich mit zunehmender Stromstärke entsprechend dem wachsenden Potentialgefälle im Rohr vergrösserte.

Da die Spannungscurve für eine Periode des Wechselstromes bei der angewandten Maschine stark von der Form einer Sinuscurve abwich, sodass das Verhältniss der maximalen Spannung zur mittleren, wie experimentell festgestellt wurde, 5,14 betrug, sind die Werthe der maximalen Spannungs-

1) Faraday, Experimentaluntersuchungen 1. p. 1406. 1442. 1592. 1838.

differentz beim Eintritt der convectiven und der leuchtenden Entladung 1285 bez. 1491 Volt. Es scheint also die für den Eintritt der leuchtenden Entladung maassgebende¹⁾ maximale Spannungsdifferenz bei Wechselstrom dieselbe zu sein wie beim Gleichstrom, wie es auch nach der Faraday'schen Ansicht sein muss, im Gegensatz zu neueren Ansichten, welchen zufolge auch die Aenderungsgeschwindigkeit des Potentials in Betracht käme (Jaumann).

Wurde der gewöhnliche Wechselstrom (100 Polwechsel pro Secunde) durch einen Hochfrequenzstrom ersetzt, erzeugt durch oscillatorische Entladung von zwei Leydener Flaschen, so erschienen bei passender Spannung die Electroden von einem blassen Lichtnebel eingehüllt, dessen Dicke mit steigender Spannung zunahm, sodass allmählich kegelförmige, die Spitzen einander zuehrende Lichtmassen entstanden (Fig. 16), welche sich immer mehr und mehr verlängerten, bis schliesslich eine zusammenhängende Lichtmasse das Rohr erfüllte. Durch Einschalten von Wasserwiderständen vor die eine Electrode konnte man bewirken, dass an dieser die Ausdehnung des Lichtnebels geringer wurde oder dass er ganz verschwand, wie wenn die Verbindung ganz unterbrochen worden wäre. Der andere Lichtnebel blieb dabei unverändert, ein deutlicher Beweis dafür, dass es sich um Entladungen zwischen Electroden und Rohrwandung handelte. Zur Erzeugung der Hochfrequenzströme dienten zwei grosse Leydener Flaschen von je ca. 0,01 Mikrofara Capacität, deren äussere Belege durch eine kreisförmige Drahtwindung von 0,76 m Durchmesser verbunden waren. Dieser Windung wurde eine Rolle von zehn Windungen von gleichem Durchmesser, welche mit den Electroden der Röhre verbunden war und als Secundärspule diente, auf etwa 50—80 cm Abstand genähert.

In gleicher Weise gestalteten sich die Erscheinungen bei Anwendung des von Ebert²⁾ beschriebenen Apparates, bei welchem (nach Ebert) die Schwingungszahl etwa 7 Millionen

1) Vgl. auch Steinmetz, die Spannung im Wechselstromlichtbogen in dem Artikel: „Findet eine Phasenverschiebung im Wechselstromlichtbogen statt“, *Electrotechn. Zeitschr.* 13. p. 567. 1892; ferner: „Disruptive Erscheinungen etc.“, l. c. 14. p. 248. 1893.

2) Ebert, *Wied. Ann.* 53. p. 144. 1894.

pro Secunde ist. Die Spannungsdifferenz zwischen den Electroden mochte, nach dem Ausschlag des Electrometers zu urtheilen, etwa 20 Volt betragen haben, solange nur eben sichtbare Lichtnebel auftraten, 30 Volt beim Durchgang der leuchtenden Entladung. Nimmt man an, dass auch unter solchen Umständen zur Erzeugung der leuchtenden Entladung eine Spannungsdifferenz von 1500 Volt nothwendig ist, so ergibt sich, dass der durch den Ebert'schen Apparat erzeugte Wechselstrom so stark von der Sinusform abweicht, dass bei einer maximalen Spannung von 1500 Volt die mittlere Spannung nur 30 Volt beträgt. Die Spannung muss also während einer Halbschwingung momentan äusserst rasch ansteigen und ebenso rasch wieder abfallen, während des grössten Theiles der Zeitdauer aber verschwindend klein sein.

Hiermit stimmt überein, dass bei einer mittels des Electrometers gemessenen Spannungsdifferenz von ca. 70 Volt entsprechend einer maximalen Spannungsdifferenz von ca. 4000 Volt die Schlagweite in gewöhnlicher Luft etwa 1 mm betrug.

Wurden die Electroden des Rohres unter Zwischenschaltung eines Commutators mit der Hochspannungsaccumulatorenbatterie in Verbindung gesetzt und durch fortwährendes Umliegen dieses Commutators Wechselstrom erzeugt, so blieb der Ausschlag des mit den äusseren Belegen verbundenen Electrometers aus, sobald die Spannung der Batterie unter 700 Volt heruntergemindert wurde. Ueber dieser Spannung trat er plötzlich hervor und wurde nun mit zunehmender Spannung immer grösser bis zum Eintritt der leuchtenden Entladung, wobei die auf nächster Seite beschriebene Verminderung eintrat.

Entladungsverzüge in Vacuumröhren. Bringt man eine Geissler'sche Röhre in äquatorialer Lage zwischen die Pole eines starken Magneten, so wird bei Erregung des letzteren die Entladung in bekannter Weise an die Wand des Rohres gedrängt und erlischt schliesslich, wenn die Spannungsdifferenz der Electroden constant gehalten, die Intensität des magnetischen Feldes dagegen über einen gewissen Punkt gesteigert wird. Oeffnet man nun den erregenden Strom des Electromagneten, sodass das magnetische Feld verschwindet, so tritt im allgemeinen die Entladung nicht wieder von selbst ein, obschon die Spannungsdifferenz der Electroden dieselbe ist

wie ursprünglich. Bei der erwähnten Röhre von 1 m Länge und 5 cm Weite trat die leuchtende Entladung bei einer Spannungsdifferenz der Electroden von 1500 Volt ein, worauf die Spannung infolge des inneren Widerstandes der Batterie und des zugeschalteten Wasserwiderstandes¹⁾ auf 1100 Volt zurückging. Wurde nun die Entladung magnetisch „ausgeblasen“, so stieg das Electrometer der electromotorischen Kraft der Batterie gemäss sofort wieder auf 1500 Volt, das Rohr blieb aber dunkel, ja es konnte durch stetige Erhöhung der Spannung unter Vermeidung von Funkenbildung (durch Verstärkung des Magnetisirungsstromes der stromliefernden Hochspannungsdynamomaschine, welche mit dem Hochspannungs-accumulator in Serie geschaltet war) die Spannung bis zu 3000 Volt, also auf das Doppelte erhöht werden, ohne dass die Entladung von neuem einsetzte. Sie trat aber sofort ein, falls etwa die Spannung durch den Zellschalter der Accumulatorbatterie, wobei kleine Fünkchen entstanden, regulirt wurde oder wenn in der Nähe des Rohres eine Leydener Flasche entladen wurde. Ebenso wurde die Entladung mit Sicherheit durch einen Funken am Collector der Maschine eingeleitet, zuweilen auch entstand sie nach einigen Minuten, auch wohl erst nach einer halben oder ganzen Stunde von selbst ohne bemerkbare Ursache. Da sich Funken am Collector der Maschine nicht ganz vermeiden liessen, waren genaue Beobachtungen hierüber nicht möglich.

Welches ist nun die Ursache dieses eigenthümlichen Entladungsverzuges?

Eine Veränderung des Gasinhaltes der Röhre oder des Materials der Electroden durch Einwirkung des Magnetismus hatte sicher nicht stattgefunden, denn mit Eintritt der Entladung sank die Spannung sofort wieder auf den normalen Werth von 1100 Volt. Sollte auch hier electricisirte Luft, entstanden durch convective Entladung, die eigentliche Ursache der Störung sein? Ich möchte annehmen, dass dies wirklich der Fall ist.

Wurde das Rohr mit äusseren Belegungen versehen, so trat im Moment des Ausblasens der Entladung eine starke

1) Nach Hittorf ändert sich die Leitungsfähigkeit des Gases.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 56.

Electrisirung derselben ein, welche deutlich erkennen liess, dass nach Aufhören der leuchtenden Entladung noch convective stattfand, durch welche die Wandungen des Rohres stark geladen wurden. Diese Anhäufung von Electricität auf den Rohrwänden ist jedenfalls eine Ursache, welche das Wiedereintreten der Entladung nach Entfernung des magnetischen Feldes hindert.

Durch Leitung der äusseren, nicht absolut trockenen Glasoberfläche werden nach und nach entgegengesetzte Electricitätsmengen herangezogen, welche durch die Glaswand hindurch sich mit den inneren angehäuften Electricitätsmengen vereinigen, sodass nun aufs neue Entladung eintreten kann.

Dass nun aber trotz dieser allmählichen Ausgleichung der angehäuften Electricitäten der Entladungsverzug unter Umständen stundenlang andauern kann (bei Verwendung einer völlig constanten Electricitätsquelle vielleicht beliebig lang), beweist, dass neben der statischen Ladung der Gefässwände noch eine zweite Ursache vorhanden sein muss, welche den Durchgang des Stromes hindert.

Es folgt dies auch daraus, dass der Entladungsverzug, wenn auch in bedeutend geringerem Maasse noch bei Anwendung von Wechselstrom mit 100 Polwechseln pro Secunde zu beobachten ist. In solchem Falle betrug die mittlere Spannungsdifferenz der Electroden beim Durchgang der leuchtenden Entladung ca. 500 Volt, somit die maximale

$$500 \cdot 5,14 = 2570 \text{ Volt.}$$

Beim Auslöschen der Entladung mittels des Magneten stieg die Spannungsdifferenz auf 520 Volt im Mittel, somit 2673 Volt maximal, und konnte auf dieser Höhe auch nach Verschwinden des electrischen Feldes längere Zeit erhalten bleiben, bis schliesslich ohne ersichtliche äussere Veranlassung die Entladung wieder einsetzte und damit die maximale Spannung auf 2570 Volt zurückging.

Bei Hochfrequenzströmen konnte ich einen deutlichen Entladungsverzug nicht beobachten, selbst dann nicht, wenn das (eine Electrode enthaltende) Ende des Rohres zwischen die Pole des Magneten gestellt wurde.

Ein anderer Beweis dafür, dass nicht die statischen Ladungen der Gefässwände allein den Entladungsverzug be-

dingen, ist der Umstand, dass solche Verzüge auch bei Entladungen in freier Luft auftreten.

Entladungsverzüge in freier Luft. Bereits Faraday¹⁾ (1838) bemerkte, dass die Spannungsdifferenz der Electroden allein noch nicht vollkommen den Eintritt der Entladung bestimmt. Beispielsweise vermochte in einem Falle eine Spannungsdifferenz, welche unzureichend war, unter normalen Umständen einen 0,6 Zoll langen Funken zu erzeugen, in seinem Entladungsapparate Entladung hervorzurufen, während unmittelbar darauf eine Spannungsdifferenz, welche einer normalen Schlagweite von 0,8 Zoll entsprach, die Entladung nicht mehr hervorzubringen im Stande war. War zwischen zwei Electroden einmal eine Entladung übergegangen, so fanden die folgenden Entladungen gewöhnlich bei geringerer Spannungsdifferenz statt, als wenn die Electroden noch unbenutzt waren.

„Dieser Effect“, sagt Faraday, „rührt wahrscheinlich theilweise von der Erwärmung der Luft durch den vorhergehenden Funken, theilweise vom Staub, theilweise auch, wie ich vermuthete, von etwas her, was man bis jetzt bei den Entladungsbedingungen noch nicht erkannt hat.“

Warburg²⁾ beobachtete bei Versuchen mit einer Drehwaage, bei welcher die Luft verdünnt werden konnte, einen eigenthümlichen Einfluss der Zeitdauer der Ladung der Electroden.

„Verdünnt man, bis Ausströmen der Electricität erfolgt, so tritt dieses, wenn die erforderliche Verdünnung hergestellt ist, nicht sofort ein, sondern gewöhnlich erst nach einigen Minuten. Durch ein gelegentlich vorbeifliegendes Staubtheilchen scheint die Entladung vermittelt zu werden.“

Neuerdings beobachtete G. Jaumann Entladungsverzüge bei allmählicher Steigerung der Spannungsdifferenz zweier Electroden durch Auseinanderziehen der mit denselben verbundenen Condensatorplatten.³⁾

Ich habe diese Versuche Jaumann's bei einem Condensator von 78 cm Durchmesser wiederholt und bestätigt ge-

1) Faraday, Experimentaluntersuchungen über Electricität, deutsch von Kalischer. 1. p. 398. § 1390.

2) Warburg, Pogg. Ann. 145. p. 595. 1872.

3) G. Jaumann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 104. IIa. p. 7. 1895.

funden. Beispielsweise war die Spannungsdifferenz der Kugeln des mit dem Condensator verbundenen Funkenmikrometers bei Aufheben der oberen Condensatorplatte 2400 Volt. Nach längerem Warten ging dann plötzlich ein Funke zwischen den Kugeln über und die Spannungsdifferenz sank auf 1500 Volt. Das Material der Electroden (Fe, Pb, Cu, Pt, Sn und Messing) war ohne Einfluss auf die Erscheinung.

Jaumann beobachtete auch, ebenso wie Faraday, dass durch starke Entladungen die Electroden derart verändert werden, dass Entladungsverzüge zunächst nicht mehr eintreten, sondern erst nach mehr oder minder langer Zeit. Durchblasen von Luft zwischen den Electroden war dabei ohne Einfluss.

Gerade die letzteren Beobachtungen scheinen mir darauf hinzuweisen, dass das Entladungshinderniss an der Oberfläche der Electroden zu suchen ist. Sollte es vielleicht in der Anlagerung einer electricisirten Luftschicht bestehen, welche ihre Electricität nicht an die Electrode abzugeben vermag? Eine dünne Oxydschicht würde die Anlagerung dieser Luftschicht begünstigen, starke Entladungen würden dagegen durch Beseitigung der Oxydschicht entgegengesetzt wirken. Schwache Entladungen könnten in Uebereinstimmung mit Jaumann's Beobachtungen die Oxydschicht und damit die Luftschicht verstärken. Die Wichtigkeit frisch polirter Oberflächen für Verlauf des Entladungsprocesses ist auch aus den Hertz'schen Untersuchungen zur Genüge bekannt.

Umgehung des negativen Glimmlichtes durch Funken und Lichtbogen. Würde man eine Electrode durch eine Leydener Flasche ersetzen, deren der anderen Electrode zugewandte äussere Belegung durch vorübergehende Ableitung zur Erde entgegengesetzt electricisch gemacht wurde wie die innere, so wäre der Verlauf der Kraftlinien etwa der in Fig. 17 dargestellte, d. h. die Kraftlinien umgehen die äussere Belegung, sodass beim Ueberschlagen eines Funkens dieser nicht die Belegung, sondern den weiter entfernten Stiel der Leydener Flasche treffen würde. Dieselbe Ueberlegung gilt für den Fall des negativen Glimmlichtes. Der Verlauf der Kraftlinien wird etwa der in Fig. 18 skizzirte sein und ein Funke α wird nicht zwischen den Spitzen der Electroden übergehen,

sondern von der Spitze der Anode zum Rande des negativen Glimmlichtes. Gleiches gilt für den Lichtbogen.

Bei Anwendung von Wechselströmen, speciell von Hochfrequenzströmen bildet sich das negative Glimmlicht abwechselnd an beiden Electroden aus. Beim Wechsel der Electricisirung kann sich aber der Schnelligkeit der Wechsel halber die electricische Luftschicht nicht entfernen, obschon sie von der Electrode abgestossen wird. Da die positive Entladung nur von der Spitze der Anode ausgeht, wird sie übrigens die Entladung nicht merklich beeinträchtigen, sodass man nun die Funken- oder Lichtbogenentladungen auf beiden Electroden über das negative Glimmlicht übergreifen sieht.

Da die positive Lufthülle an der Kathode schon vor Bildung des Glimmlichtes vorhanden ist, so lässt sich erwarten, dass sie auch vom Lichtbogen umgangen wird, wenn das Glimmlicht gar nicht auftritt. Dies zeigt sich in der That zuweilen in sehr auffälliger Weise.

Beispielsweise liess ich den Lichtbogen im Vacuum (4 mm Druck) zwischen einer 8 cm weiten halbkugelförmigen Messingschale und einem nur 1 mm davon entfernten 2 mm dicken Kohlestift, welcher als Anode diente, übergehen. Die Entladung wählte nicht den nur 1 mm langen directen Weg zwischen beiden Electroden, sondern den etwa 100 mal grösseren Umweg um die Aussenseite der Schale wie Fig. 19 zeigt, d. h. es blieben gerade diejenigen Theile der Electroden frei von Entladung, an welchen nach electrostatischen Gesetzen das Potentialgefälle am grössten hätte sein sollen.

Wurde auf die Schale ein ca. 10 cm hoher Kupferblechcylinder aufgesetzt mit einem 10 mm weiten Loch in halber Höhe, so bedeckte sich dieser Cylinder innen und aussen mit blauem Glimmlicht, der Lichtbogen zog sich aber durch die enge Oeffnung hindurch nach der Aussenseite des Cylinders bis zur Grenze des Glimmlichtes.

Bei Anwendung von Hochfrequenzstrom statt Gleichstrom gingen die Funken im Innern der Schale an dem Metall herauf bis zum Rand und an der Aussenseite wieder herunter.

Ventilwirkungen und einseitige Entladung. Dieselbe Vorrichtung wirkte, wohl aus gleichem Grunde beim Durchgang von Wechselströmen als Ventil, indem sie nur denjenigen

Strömen den Durchgang gestattete, für welche die Schale negativ war. Vermuthlich verursachte die positive Luftschicht, welche nicht rasch genug abgestossen werden konnte, eine solche Abflachung des Potentialgefälles, dass der Entladungsgradient an der Schale nicht mehr erreicht wurde, falls diese positiv electricisch war.

Einseitige Entladungen beim Durchgang von Wechselströmen, selbst von solchen, welche durch einen gewöhnlichen Transformator geliefert werden, zeigte auch die aus zwei nahestehenden Platten zusammengesetzte Entladungsvorrichtung, welche oben p. 312 besprochen wurde.

An beiden Platten erschien der röthliche Saum und das durch den dunkeln Raum davon getrennte bläuliche Glimmlicht, positives Licht dagegen fehlte. Wahrscheinlich war auch hier die positive Lufthülle das Hinderniss gegen das Zustandekommen der positiven Entladung.¹⁾

Erscheinungen bei sehr geringen Electrodenstanzen. Rückt die Anode der Kathode immer näher, bis sie in den dunkeln Kathodenraum eindringt, so bleibt ihre Oberfläche, soweit sie sich in dem dunkeln Raume befindet, wie aus älteren Versuchen von Hittorf²⁾, E. Wiedemann und mir³⁾ bekannt ist, vollständig dunkel, dort kann also kein Strom aus ihr austreten.

Ist, wie im vorigen angenommen wurde, der dunkle Raum von positiv electricischer Luft erfüllt, deren Spannung derjenigen auf der Anode vor Beginn der Entladung vergleichbar ist, so ist diese Erscheinung nicht auffällig.

Ein Beispiel dafür bietet bereits die Versuchsanordnung Fig. 4, wobei die Distanz der beiden Platten wesentlich geringer als die Dicke des dunkeln Raumes angenommen wurde.

Werden zwei grosse halbkugelförmige Electroden aus Messing angewandt, von welchen sich die als Anode dienende mit dicht anliegendem rothen Glimmlicht bedeckt, während die negative sich in dem durch die Dicke des dunkeln Kathodenraumes gegebenen Abstand mit blauem Glimmlicht überzieht, so fehlt an dem in diesen Raum eintauchenden Theile der

1) Vgl. auch E. Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. 49. p. 22. 1893, und O. Lehmann, Electricität und Licht. p. 288 Anm. 1895.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 197. 1869.

3) O. Lehmann, Molecularphysik. 2. p. 288 u. f.

Anode das rothe Glimmlicht (Fig. 20). Die Kathode ist dabei gleichmässig mit dem bekannten röthlichen Lichtsaume bedeckt, welcher keine Aenderung erleidet, auch wenn man die Electroden noch wesentlich näher zusammenschiebt. Bei sehr geringer Distanz (etwa 1 mm bei 8 cm Durchmesser der Halbkugeln) entsteht indess auch dort eine dunkle Stelle, vermuthlich weil durch die starke Wärmeentziehung durch die Halbkugeln die dünne Luftschicht wesentlich niedrigere Temperatur annimmt als die Umgebung.

Ist die Kathode eine Röhre, welche in die Höhlung einer halbkugelförmigen als Anode dienenden Schale hineinragt (Fig. 21), so erscheint der Durchschnitt des dunklen Kathodenraumes mit der Oberfläche der Schale als dunkler Ring, während die übrige Oberfläche der Schale mit röthlichem Glimmlicht bedeckt ist. Von der dem Hohlraume der Röhre gegenüberliegenden Stelle der Schale zieht sich positives röthliches Licht in die Röhre hinein, sodass also der dunkle Raum geradezu eine Scheidewand zwischen den beiden von der Anode ausgehenden Strömungen bildet, von welchen sich die eine zur äusseren, die andere zur inneren Oberfläche der Röhre zieht.

Die Dicke des dunkeln Kathodenraumes. Entspricht die Dicke des dunkeln Kathodenraumes der Dicke der electrischen Luftschicht, so ist zu erwarten, dass sie da, wo diese Luftschicht sich weniger gut ausbilden kann, d. h. da wo vor Beginn der Entladung die Dichtigkeit der in die Kathode eindringenden Kraftlinien am geringsten war, ebenfalls am geringsten ist, umgekehrt beträchtlich da, wo die Kraftlinien zahlreich eindringen und wo durch Bildung dunkler Schichten in der positiven Entladung gemäss der früher geäusserten Ansicht über die Natur der Schichten¹⁾ ebenfalls Anhäufung positiv electrischer Luft bedingt wird.

Hiermit stimmen die Beobachtungen überein. Beispielsweise zieht sich da, wo die Kathode einspringende Winkel hat, wie bei Fig. 22, das blaue Glimmlicht in diese hinein, die Dicke des dunkeln Raumes ist daselbst geringer. Da von der Dicke der electrischen Luftschicht auch der Widerstand gegen die Entladungen abhängig ist, so erreicht in diesen

1) O. L., Wied. Ann. 55. p. 388. 1895.

einspringenden Winkeln die Stromstärke weit grössere Werthe als an den übrigen Theilen der Oberfläche, wie man daraus erkennt, dass dort das blaue Glimmlicht besonders intensiv auftritt und sich scheinbar sogar zu rothem positiven Licht verdichten kann.

Im Innern einer röhrenförmigen Kathode hat der dunkle Raum so geringe Dicke, dass sich gemäss Fig. 23 fast alle Stromlinien in die Röhre hineinziehen und diese vollständig von rothen positivem Licht erfüllt erscheint.

Setzt sich an einer Stelle an das negative Glimmlicht auf einer cylindrischen Kathode eine rothe positive Schicht an, so erscheint daselbst der dunkle Raum mehr oder minder beträchtlich aufgetrieben. Solche Anschwellungen erscheinen auch zuweilen dann, wenn die Schichten, welche sie veranlassen, zu lichtschwach sind um zur Wahrnehmung zu kommen. Verschiedene Beispiele an drahtförmigen Kathoden zeigen die Fig. 24 a—f. ¹⁾

In besonders auffälliger Weise beobachtete ich diese Anomalien der Dicke des dunkeln Kathodenraumes bei einer halbkugelförmigen Kathode von 8 cm Durchmesser, an welcher in der Richtung des Pfeiles, Fig. 25, eine positive Entladung vorbei geleitet wurde. Statt dass, wie gewöhnlich, die Kathode sich vollständig mit Glimmlicht überzog, erschien der bestrichene Theil davon frei und der Rand des Restes war beträchtlich von der Oberfläche der Kathode abgehoben bis zu etwa dem 5fachen der normalen Dicke des dunkeln Raumes und lief schliesslich in eine röthliche positive Schicht aus. Ausserdem war ein Stück der Glimmlichthülle, wie aus der Figur zu ersehen, abgerissen und stand mit einer zweiten positiven Schicht in Verbindung. Denkt man sich eine solche Schicht als Strömung in der Richtung des Pfeiles, so muss da, wo sie aufhört, positive Electricität sich ansammeln, also die Dicke des dunkeln Raumes vergrössert erscheinen. Umgekehrt wird da, wo der Strom in die nächste Schicht eindringt, negative Electricität sich ansammeln, d. h. die Dicke des dunkeln Raumes sich vermindern. Das abgerissene Stück der Glimmlichthülle schiebt sich deshalb scheinbar unter die

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 11. p. 696. Fig. 30 u. 31. 1880.

andere Glimmlichtmasse, da es dort weit geringeren Abstand von der Kathodenoberfläche hat als am Ende, wo es in die positive Schicht ausläuft.

Darauf, dass die Dicke des dunkeln Raumes von der Beschaffenheit des Gases und nicht von unsichtbaren Vorgängen im Aether, Interferenz von Wellen u. dgl. abhängt, weist übrigens auch die bekannte Thatsache hin, dass sie in engster Beziehung steht zum Druck des Gases und dass das durch den dunkeln Raum bedingte Kathodengefälle charakteristisch ist für die chemische Natur des Gases.

Einfluss von Strömungen im Gase. Man kann nun fragen, wird eine Deformation des dunkeln Raumes und des negativen Glimmlichtes auch hervorgerufen, wenn man durch Blasen die electriche Luftschicht beseitigt? Die Antwort liegt scheinbar nahe, man möchte annehmen, dass dies möglich ist und doch lässt sich der Versuch nicht ausführen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die electricirte Luftschicht wieder herstellt, nachdem sie auf mechanischem Wege entfernt wurde, ist dieselbe, mit welcher überhaupt Entladung erfolgt, also gegenüber allen Geschwindigkeiten, die wir der Gasmasse auf mechanischem Wege mittheilen können, ungeheuer gross. Die Erscheinungen sind deshalb in ruhendem und bewegtem Gase nahezu dieselben. Eine Aenderung ist nur insofern zu bemerken, als durch Blasen die erhitzte und deshalb den Strom besser leitende Luftschicht abgelenkt und hierdurch die Bahn der Entladung verschoben wird.

Wurde z. B. als Kathode eine Messingröhre, als Anode die bereits oben erwähnte Messingschale benutzt, so trat zunächst das rothe Glimmlicht auf letzterer, wie Fig. 26 zeigt, seitlich auf, da die Entladungsbahn durch den an der Kathode sich hinaufziehenden heisseren Luftstrom nach oben geführt wurde.

Leitete man nun aber einen Luftstrom durch das Messingrohr gegen die Schale, so wurde dieser durch die Entladung im Innern des Rohres sehr stark erhitzt, und das positive Glimmlicht erschien da, wo er die Schale traf, d. h. am Boden derselben in der Verlängerung der Kathode (Fig. 27).

Im umgekehrten Falle, d. h. wenn die Röhre positiv war, bedeckte sie sich mit kleinen Häufchen von rothem Glimmlicht, währenddem die Innenseite der Schale bis nahe zum Rande

mit blauem Glimmlicht bedeckt war (Fig. 28). Wurde nun Luft eingeleitet, so rückten die rothen Lichtpunkte an der Anode in die Höhe und verschmolzen zu einer einzigen Glimmlichtschicht und das negative Glimmlicht an der Schale nahm beträchtlich an Ausdehnung zu, sodass es über den Rand hervortrat und sich zuweilen noch weit an der Aussenseite herunterzog (Fig. 29). Offenbar wurden sämtliche Stromlinien durch den beim Auftreffen auf die Schale nach oben abgelenkten Luftstrom nach oben mitgenommen.

Einfluss der Erneuerung der Kathodenoberfläche. Aus demselben Grunde, weshalb Luftströmungen die Entladung nicht beeinflussen, bleibt auch fortwährende Aenderung der Kathodenoberfläche ohne erheblichen Einfluss.

Wurde z. B. als Kathode ein mit Quecksilber gefülltes Eisengefäß von 9 cm Durchmesser verwendet, so erschienen auf demselben beliebig zerstreute blaue Glimmlichtflecke *bbb* Fig. 30, gegen welche sich röthliche positive Lichtfäden von der Anode hinzogen. Wurde nun in der Richtung des Pfeiles von unten Quecksilber eingeleitet, welches eine schwache Verwölbung *a* auf der Quecksilberoberfläche hervorbrachte, so zog sich sofort das blaue Glimmlicht dahin und blieb dort fest stehen, während die Flecke *bbb* beständig im Wandern begriffen gewesen waren. Dieser Einfluss erklärt sich augenscheinlich durch die grössere Reinheit der Quecksilberoberfläche an der Stelle *a*. Bei stärkeren Strömen zog sich die Entladung nach dem Punkte *c*, d. h. dahin, wo das abfliessende Quecksilber sich in Tropfen auflöste, also eine völlig reine Oberfläche entstand.

Gleiches war der Fall, wenn man das zufließende Quecksilber als Springbrunnen in der Mitte der Schale aufsteigen liess. Bei Glimmentladung erschien der ganze zusammenhängende Strahl des Springbrunnens mit blauem Glimmlicht bedeckt in gleicher Weise wie eine drahtförmige Kathode. Bei Lichtbogenentladung nahm der Lichtbogen seinen Ausgang von der Stelle des Strahles, wo sich derselbe in Tropfen auflöste.¹⁾

1) Man hat damit ein Mittel, diese Stelle zu erkennen, denn bei Beobachtung mit freiem Auge erschien der Strahl auf sehr viel (etwa zehnfach) grössere Länge zusammenhängend.

IV. Gibt es continuirliche Entladungen?

Nach Faraday's Vorstellungsweise sind continuirliche Entladungen unmöglich, da jede Entladung disruptiver Natur ist und eine Substanz nur einmal oder in Intervallen nach jeweiliger Wiederherstellung, nicht aber continuirlich zerrissen werden kann.

Hiermit stimmt vortrefflich überein, dass bei Vergrößerung der Stromstärke die Spannungsdifferenz der Electroden nicht dem Ohm'schen Gesetze entsprechend zunimmt, sondern im wesentlichen constant bleibt¹⁾, da eben Vergrößerung der Stromstärke nur Vermehrung der Zahl der Einzelentladungen bewirken kann.

Ferner harmonirt damit, dass die pro Secunde entwickelte Wärmemenge nicht wie die Stromwärme in Metalldrähten proportional zum Quadrat der Stromintensität ist, sondern zur ersten Potenz derselben.²⁾

Versieht man ein grosses weites electrodenloses Geissler'sches Rohr mit ausgedehnten äusseren Belegungen und verbindet diese mit den Polen einer Hochspannungsaccumulatoren-batterie, sodass der Strom genöthigt ist, die Glaswand, ohne sie zu durchbrechen, zu durchdringen, so sieht man das Rohr in regelmässigen Intervallen aufleuchten³⁾ und zwar sind die Pausen zwischen den einzelnen Entladungen um so kleiner, je besser die Glaswand leitet. Durch Verminderung ihres Widerstandes durch Erhitzen könnte die Folge der Entladungen eine so rasche werden, dass sie sich einzeln nicht mehr unterscheiden liessen und zur Erkennung der Intermittenzen der Drehspiegel oder das Telephon erforderlich würde. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung eines Rohres mit Electroden, wenn man die Stromstärke durch Einschaltung grosser Widerstände genügend vermindert. Vergrössert man umgekehrt die Stromstärke, so tritt nach Gassiot⁴⁾, Hittorf⁵⁾ und Hertz⁶⁾

1) Edlund, Pogg. Ann. **131**. p. 586. 1867 u. O. L., Electr. u. Licht p. 282 und 308.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158**. p. 57. 1876 u. O. L., Electr. u. Licht p. 304.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. **47**. p. 428. 1892.

4) Gassiot, Pogg. Ann. **119**. p. 131. 1863.

5) Hittorf, Wied. Ann. **7**. p. 568. 1879.

6) Hertz, Wied. Ann. **19**. p. 786. 1883.

plötzlich eine Aenderung ein, die Lichtstärke verdreifacht sich und die Entladung ist nunmehr stetig.

Am Schlusse seiner bekannten Abhandlung über Glimmentladung äussert sich Hertz¹⁾ geradezu: „Durch die beschriebenen Versuche glaube ich bewiesen zu haben, dass bis zur Beibringung stärkerer Beweismittel für das Gegentheil wir die Batterieentladung als continuirlich, also die Glimmentladung nicht als nothwendig disruptiv anzusehen haben.“

Ich habe mich dieser Hertz'schen Schlussfolgerung bisher nicht anschliessen können, da eine beim Operiren mit Leydener Flaschen gar oft gemachte Erfahrung mich daran hinderte.

Es ist allgemein bekannt, dass stark geladene Leydener Flaschen, insbesondere wenn eine Spitze das Ausströmen der Electricität erleichtert, einen zischenden Ton hören lassen, der durch intermittirende Büschelentladungen hervorgebracht wird. Ziehen wir die Electroden einer mit Leydener Flaschen verbundenen Influenzmaschine weit auseinander, so erhalten wir beim Drehen der Maschine ebenfalls zirpende Büschelentladungen wie ohne Flaschen, und doch ist in diesem Falle der Widerstand des die Belegungen verbindenden metallischen Schliessungskreises verschwindend klein!

Das Knistern der Leydener Flaschen bei nahezu beendigter Ladung beruht auf intermittirenden Büschelentladungen, welche sich vom Rande der Belegungen aus auf der unbelegten Glasfläche ausbreiten.

Bei meinen ersten Untersuchungen über electricische Entladungen unter dem Mikroskop²⁾, welche nur sehr geringe Electricitätsmengen erforderten, benutzte ich stets als Electricitätsquelle eine Influenzmaschine, an welche zuweilen mittels hoher Widerstände grosse Leydener Flaschen angeschlossen wurden, welche als Reservoirs dienten. Die Spannung blieb durchaus constant, da die Influenzmaschine durch einen kleinen Gasmotor in constanter Drehung gehalten wurde und die minimalen Ströme, welche mittels Saugspitzen oder Flammen entnommen wurden, die Spannung so wenig änderten, dass ganz

1) Hertz, Wied. Ann. 19. p. 815. 1883.

2) O. L., Wied. Ann. 11. p. 686. 1880. Der Apparat ist hier nicht beschrieben. Einen Theil desselben zeigt Fig. 370 in meinem Buche *Molecularphysik I*, p. 837.

dieselben Resultate erzielt werden mussten, wie wenn die Stromquelle eine galvanische Batterie gewesen wäre.

Hittorf¹⁾ beschreibt übrigens einen Versuch, welcher zeigt, dass auch bei wirklichen Batterieentladungen die Erscheinungen ganz dieselben sind. An den zugespitzten Enden der Poldröhte seiner vielzelligen Chromsäuretauchbatterie bildeten sich mikroskopische Büschelentladungen, welche, wie er selbst sagt, *stets intermittirend* waren, unabhängig vom Widerstand der Poldröhte.

Der Hauptversuch von Hittorf und Hertz, welcher die Continuität der Entladungen beweisen sollte, bestand nun darin, dass die Electroden mit den Belegungen eines Condensators verbunden und aus dem Mangel eines Einflusses geschlossen wurde, dass die Entladungen unmöglich discontinuirlich sein könnten.

Würde man nun aber bei dem erwähnten Hittorf'schen Versuche die Pole der Batterie mit einem Condensator verbunden haben, so hätte dies selbstverständlich auf die intermittirenden Büschelentladungen nicht den mindesten Einfluss gehabt. Dasselbe wäre der Fall gewesen, wenn die Drahtspitzen in ein electrisches Ei gebracht und die Luft verdünnt worden wäre. In diesem Falle sind freilich die Intermittenzen nicht mehr wahrnehmbar, da indess alle Uebergänge bis zur deutlich pulsirenden Entladung auftreten können, wenn man den Luftdruck nach und nach bis auf gewöhnlichen Atmosphärendruck erhöht, so liegt kein Grund vor anzunehmen, dass im Vacuum im Gegensatz zu den Entladungen in freier Luft die Strömung stetig erfolge.

Um den Einfluss des Condensators auf derartige Entladungen im luftverdünnten Raum zu prüfen, gebrauchte ich ein electrisches Ei, gebildet aus einem tubulirten Luftpumpenrecipienten mit Teller, von ca. 30 cm Durchmesser. Die Electroden waren 3 cm dicke, 6 cm lange, cylindrische, massive Kupferklötze.²⁾ Der Luftdruck betrug 0,5—2 mm Quecksilber, die Spannung vor dem Durchgang der Entladung 1000 bis 1100 Volt, während derselben 600 Volt, die Stromstärke, so lange nur Glimmentladung auftrat, 10—30 Milliampère, bei

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 602. 1879.

2) Gewöhnliche Electroden werden bei den gebrauchten starken Strömen rasch glühend und schmelzen ab.

anderen Entladungsarten bis zu 100 Milliampère und mehr, beim Eintritt des Lichtbogens 1—5 Amp. Die Regulirung der Stromstärke erfolgte mittels eines Wasserwiderstandes.

Mit diesem Apparate constatirte ich, dass die Hittorf-Hertz'schen Resultate über den Einfluss der Anschaltung eines Condensators durchaus nicht den Sachverhalt vollständig darlegen und dass die Behauptung, die Anschaltung eines Condensators übe auf die stetige Batterieentladung gar keinen Einfluss aus, geradezu unzutreffend ist.

Ist die Stromstärke nur gering (etwa 10 Mikroampère) und ebenso die Capacität des Condensators (z. B. 0,01 Mikrof.)¹⁾, so macht sich allerdings kein Einfluss der Anschaltung des Condensators an die Electroden des electrischen Eies bemerkbar, selbst nicht bei beträchtlicher Erhöhung der Stromstärke.

Verwendet man aber statt des erwähnten Condensators einen solchen von 2 Mikrof., so bleibt die Glimmentladung überhaupt aus und man erhält statt deren eine mehr oder minder rasche Aufeinanderfolge blendend heller rother Funken mit grünen Metaldampfbüscheln an den Enden, welche um so rascher aufeinander folgen, je mehr man den Widerstand verkleinert, d. h. die mittlere Stromstärke erhöht, bis sie schliesslich zu der scheinbar constanten Lichtbogenentladung von gleichem Aussehen verschmelzen.

Bei Anwendung eines Condensators von ca. 0,23 Mikrof. Capacität waren die Funken nur blass und folgten sich bei geringer Stromstärke in langen Zwischenräumen. Bei der kleinsten Stromstärke traten sie überhaupt nicht auf, sondern nur Glimmentladung, welche stetig erschien.

Bei Verminderung der Capacität auf die Hälfte (0,125 Mf.) bewirkte die Anschaltung des Condensators eine Aenderung nur bei den grossen Stromstärken und zwar traten neben der scheinbar continuirlichen Glimmentladung sehr blasse Funken auf, von welchen im wesentlichen nur die glänzenden Endpunkte an den Electroden sichtbar waren.

Die Spannung blieb trotz der ab und zu auftretenden Funkenentladungen durchaus constant und nur die Entladungen der Condensatoren von grösserer Capacität bedingten ein mehr

1) Ich gebrauchte hierzu eine Batterie von 34 Leydener Flaschen.

oder minder starkes Vibriren der Aluminiumblättchen der Electroscopes. Es konnte somit das zeitweise Auftreten der Funken nicht darauf zurückgeführt werden, dass allmähliche Ladung des Condensators stattfand und Entladung nach Erreichung einer bestimmten Spannung. Die Ladung vollzog sich vielmehr jeweils nach einer Funkenentladung fast momentan, sodass die Electroscopblättchen sich während dieser Zeit nicht merklich bewegen konnten. Dass dann eine je nach dem Widerstand der Leitung mehr oder minder lange Zeit verfloss, bis die neue Entladung eintrat, muss eine andere Ursache haben und beweist, dass ein Pulsiren der Entladung möglich ist, selbst wenn die Spannung vollkommen constant bleibt und das Gas bereits von Glimmentladung durchsetzt ist — ganz wie bei der Electrisirmaschine ab und zu Funken auftreten können, während von den Conductoren Büschel ausstrahlen, und zwar in um so schnellerer Folge, je mehr die Wirksamkeit der Maschine gesteigert wird. Bei grossen Stromstärken veranlasst das Anschalten eines grossen Condensators eine so rasche Aufeinanderfolge von Funken, dass ein schriller lauter Ton entsteht.

Aehnlich verhalten sich Geissler'sche Röhren, doch sind die meisten zu dem Versuche nicht zu gebrauchen, da die Electroden viel zu schwach sind, um die erforderlichen grossen Stromstärken auszuhalten. Am besten eignen sich solche, welche dem Stromdurchgang an sich einen grossen Widerstand bieten infolge davon, dass die Kathode bis zur Spitze mit Glas umhüllt ist; ferner auch solche, in denen das Gas bis zum Auftreten des grünen Phosphoreszenzlichtes verdünnt ist.

Dass in letzteren, namentlich bei geringer Kathodenoberfläche, die Entladung selbst bei Anwendung von Batteriestrom intermittirend ist, kann man öfters schon an dem Tönen oder Klirren (bei Anwesenheit loser Theile) erkennen, welches der Durchgang des Stromes verursacht. Bei diesen erzeugt die Anschaltung eines Condensators schon bei sehr geringer Stromstärke und Capacität die pulsirenden Funkenentladungen. Ich habe die Versuche bei sehr vielen Vacuumröhren wiederholt und immer mit dem gleichen Erfolge.

Am auffallendsten gestalteten sich die Erscheinungen bei einem nur 5 mm weiten Rohr von 4,3 m Länge, welches aller-

dings nicht mehr durch die Accumulatorenatterie gespeist werden konnte, sondern Anwendung der Hochdruckinfluenzmaschine erforderte. Die Electroden derselben waren durch nasse Schnüre mit einer grossen Flaschenbatterie von ca. 0,01 Mikrofarad Capacität in Verbindung gebracht, und die Electroden des Rohres ohne nennenswerthe Widerstände mit letzterer verbunden. Man sah zunächst an den Electroden Licht auftreten, welches sich immer weiter gegen die Mitte zu erstreckte, bis schliesslich eine continuirliche Lichtsäule beide Electroden verband. Obschon dieser Strom anscheinend continuirlich war und schon mit Rücksicht auf die grosse Capacität der Flaschen den Hittorf-Hertz'schen Anschauungen zufolge nicht hätte intermittirend sein können, so trat doch nach einiger Zeit plötzlich eine glänzende Entladung der Batterie durch das Rohr hindurch ein, und nun wiederholte sich die Entwicklung der Lichterscheinungen von Anfang an.

In diesem Falle dürfte übrigens auch die Ladungszeit des Condensators auf die Grösse der Intervalle zwischen den einzelnen Funkenentladungen von Einfluss gewesen sein.

Auf welche Weise ist nun das spontane Auftreten von Funken zu erklären?

Nach den früher dargelegten Versuchsergebnissen¹⁾ ist zum Auftreten der Funken- oder Lichtbogenentladung erforderlich, dass an einer Stelle einer Electrode die Stromwärme so hoch ansteigt, dass daselbst Metaldampf entsteht. Damit wird das Gleichgewicht labil, denn mit zunehmender Stromstärke sinkt die Spannung infolge immer reichlicherer Bildung gut leitenden Dampfes, das Glimmlicht schrumpft auf einen hellen Punkt zusammen, der dunkle Kathodenraum verschwindet und die positive Lichtsäule contrahirt sich zu einem mehr oder minder dünnen, in dichter Luft vielfach verbogenen glänzend weissen Faden, den Funken, vorausgesetzt, dass das ohne erheblichen Widerstand an die Electrode angeschlossene electrische Reservoir nur geringen Vorrath an electrischer Energie enthält, sodass die zur Bildung des Metaldampfes erforderliche Arbeit nur für kurze Zeit geleistet werden kann.²⁾

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 55. p. 369. 1895.

2) Die Dauer des Funkens berechnet sich demgemäss aus der Capacität und Spannung der Conductoren und der latenten Verdampfungswärme des Metalls der Electroden.

Ist das Reservoir gross, beispielsweise eine galvanische Batterie oder eine kräftige Dynamomaschine, so setzt sich die Bildung des Metaldampfes fort, die Entladung erscheint als Lichtbogen. Dass dies keine wesentliche Aenderung bedeutet, habe ich bereits an der citirten Stelle gezeigt. Es gibt Entladungsformen, die am einen Ende als Lichtbogen oder Funken bezeichnet werden müssen, am anderen als Gasentladungen. Sind also letztere intermittirend, so gilt dies auch vom Funken und Lichtbogen.

Warum treten nun aber scheinbar ohne allen Anlass und doch in ziemlich genau vorauszubestimmenden aus Leitungswiderstand und Condensatorcapacität zu berechnenden Intervallen Funken auf? Ich vermute, dass die Ursache, ebenso wie diejenige der oben besprochenen Entladungsverzüge, in einer allmählichen Aenderung der die Kathode überziehenden electricischen Luftschicht bedingt ist, welche sich um so rascher vollzieht, je grösser die Stromstärke ist.

Jedenfalls dürfte der Beweis erbracht sein, dass aus der Constanz der Stromstärke in den Zuleitungen nicht auf constanten Strom in der Funkenstrecke geschlossen werden darf. Damit fällt aber auch der Hertz'sche Beweis für die von der Strombahn unabhängige Existenz der Lichterscheinungen und wir dürfen versuchen, aus letzteren den Verlauf der Stromlinien zu ermitteln.¹⁾

V. Die Stromlinien der Kathodenstrahlen.

Schon früher habe ich die sogenannten Kathodenstrahlen als Entladungen gegen die Glaswand gedeutet, welche jeweils durch sofort folgende Entladungen seitens der Anode wieder unelectrisch oder entgegengesetzt electric gemacht wird. Man hat dem entgegengehalten, dass dann beim Ableiten der Glaswand infolge der Heranziehung entgegengesetzter Influenzelectricität durch den ableitenden Draht die Lichterscheinungen an der betreffenden Stelle in verstärktem Maasse auftreten müssen, während bei Batterieentladungen²⁾ sich keinerlei Einfluss der Ableitung bemerkbar macht.

1) O. L., Wied. Ann. I. c. p. 373.

2) Bei unzureichenden Electricitätsquellen, wie Inductorium und Electrisirmaschine, entstehen sogenannte secundäre Kathodenstrahlen.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 56.

Dieser Einwand berücksichtigt indess nicht, dass die electrischen Störungen bei der Entladung möglicherweise so rasch verlaufen, dass sie nicht einmal bei Anschaltung eines Condensators mit metallischen Zuleitungen sich bis zu dessen Belegungen fortpflanzen können. Eine Bewegung der Electricität in dem ableitenden Draht ist in solchem Falle nicht möglich.

Durch folgenden Versuch kann man sich aber leicht davon überzeugen, dass auch bei Batterieentladungen Ströme zur Glaswand und zurück möglich sind.

Ueber das früher benutzte Plattenpaar (Fig. 4) wird ein ziemlich dicht anschliessendes Becherglas gestürzt (Fig. 31), sodass, wenn die obere Platte Kathode ist, der dunkle Raum sich nicht mehr entwickeln kann. Man sieht dann von der Unterseite der Anode eine bläuliche Lichtmasse sich um den Rand des Becherglases herum nach oben ziehen, wo sie auf dem die Kathode bedeckenden Boden des Becherglases endet.

Dieser Verlauf der Entladung ist weder mit der Annahme geradlinig fortschreitender Kathodenstrahlen, noch mit der Annahme continuirlicher Entladungen verträglich, erscheint aber ganz selbstverständlich nach der von mir dargelegten Auffassungsweise. Da die Kathode dicht mit positiver Luft umhüllt ist, findet zunächst Büschelentladung zwischen der freien Fläche der Anode und dem Boden des Becherglases um den Rand des letzteren herum statt, wodurch der Boden positiv electrisch wird. Alsdann entladet sich auf demselben Wege die Kathode und beseitigt die positive Ladung des Glases wieder, sodass der Process von neuem beginnen kann.

Ist die obere Platte Anode, so bleibt das blaue Licht — die Kathodenstrahlen — in das Becherglas eingeschlossen (Fig. 32). Kleine Säulchen von positivem Licht zwischen den Plattenrändern und dem Becherglas deuten an, dass nun die Entladung, welche infolge der grösseren Ausdehnung der freien Kathodenoberfläche bei geringerer Spannung eintritt, von der Anode gegen die Innenwand des Becherglases stattfindet. Letztere wird sodann in gleicher Weise wie zuvor durch die Kathodenstrahlen oder Glimmlichtstrahlen entladen.

Sehr deutlich zeigte sich ferner der Uebergang des Stromes zur Glaswand bei einer gewöhnlichen Crookes'schen Röhre

mit drahtförmiger Anode und plattenförmiger Kathode, als dieselbe zwischen die Pole eines Magneten gebracht wurde.

Das von der Mitte der Kathode ausgehende intensive Kathodenstrahlenbündel wandte sich magnetisch abgelenkt zur Seitenwand der Röhre, daselbst intensives grünes Licht erzeugend. Nach demselben grünen Lichtfleck zog sich aber auch die infolge des vergrößerten Widerstandes stark contrahierte und dadurch sichtbar hervortretende positive Entladung, wie die Fig. 33 zeigt. Augenscheinlich findet hier eine Durchkreuzung der Stromlinien statt, was bei continuirlichem Strom unmöglich ist.¹⁾

Noch auffallender tritt die Durchkreuzung der Stromlinien hervor bei der in Fig. 34 dargestellten, von Hittorf angegebenen Form der Vacuumröhre. Das von der winkelförmig gebogenen, bis auf die Spitze in Glas eingeschlossene Kathode ausstrahlende negative Licht breitet sich ohne Rücksicht auf die Stellung der Anode *b* in den leeren Raum der Röhre aus und kann sich bei genügender Verdünnung bis zu den Glaswänden erstrecken.

Das positive Licht, welches stets die Grenze des negativen aufsucht, ist genöthigt, das blaue Licht zu durchdringen. Scheinbar war der von einer Accumulatorenatterie gelieferte Strom dabei vollkommen stetig; es ist aber unmöglich, dass bei stetigem Strom an derselben Stelle Strömung nach zwei entgegengesetzten Richtungen stattfindet.

Dass das positive Licht thatsächlich bis zur Grenze des negativen reicht, erkennt man deutlich bei magnetischer Ablenkung der Strahlen. Die Entladung nimmt dann bei geeigneter Lage des Magneten die in Fig. 35 gezeichnete Form an, wenigstens solange der Magnetismus schwach ist. Bei Verstärkung desselben verschwinden alle von der Kathode ausgehenden Strahlen mit Ausnahme derjenigen, welche in die Richtung der magnetischen Kraftlinien fallen.

Sehr grosse Ausdehnung nehmen die Kathodenstrahlen bei dem auf p. 313 beschriebenen Versuche in der 20 cm weiten Glasflasche mit punktförmiger Kathode in der Mitte an, wenn die Verdünnung genügend weit getrieben wird, dass die über

1) Vgl. auch E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 780. 1883.

der Kathode erscheinende halbkugelige blaue Lichtmasse die Glaswand erreicht. Diese phosphorescirt sodann grün.

Befindet sich die Kathode im Innern einer netzförmigen, sie vollständig umgebenden Anode, so wird wieder zunächst Bildung der positiven Hülle um die Kathode und positive Ladung der Glaswand erfolgen und dann erst leuchtende Entladung von der Kathode zur Glaswand, sodass man, wie zuerst Goldstein beobachtete, die Kathodenstrahlen aus den Poren der Anode herausdringen sieht (Fig. 36).

Kehrt man die Electricisirung der Electroden um, sodass die Drahtnetzülle Kathode wird und die Anode sich innen befindet, so sollte man nach der gewöhnlichen Auffassung von der Existenz von „Kathodenstrahlen“ erwarten, dass nunmehr die Glaswände des Gefässes besonders lebhaft phosphoresciren und das ganze Innere mit blauem Lichte angefüllt sein würde. In Wirklichkeit verhält es sich gerade umgekehrt, Glaswand und Gasinhalt des Gefässes bleiben dunkel, mit Ausnahme eines schwachen Lichtnebels in der Nähe der Kathode, und der Entladungsvorgang spielt sich vollständig im Innern des Drahtkorbes ab. Es ist dies auch leicht verständlich, da in diesem Falle nur wenig positiv electricische Luft zu den Wandungen des Gefässes gelangen kann, weil sie beim Durchdringen durch die Poren der Kathode festgehalten wird und schliesslich Entladung veranlasst, während im umgekehrten Falle fast alle positive Luft ungehindert zur Glaswand gelangen kann, da sich auf der Kathode ein Ueberzug bildet, welcher den Potentialabfall im Innern des Drahtkorbes stark vermindert.

Der Unterschied wird besonders auffällig, wenn man das Gefäss auf einen Magnetpol stellt. Die aus dem Drahtnetz im ersten Falle herauskommenden Strahlen verschwinden bis auf diejenigen, welche die Richtung der durch die Kathode gehenden magnetischen Kraftlinie haben, welche nun stärker leuchtend werden (Fig. 37). Im anderen Falle sieht man im Innern des Drahtkorbes einen blauen Ring senkrecht zur Kraftlinie, offenbar durch Rotation der Entladung um letztere entstehen (Fig. 38). Auch im ersten Falle kann übrigens directe Entladung zwischen den beiden Electroden erhalten werden, sodass also keine Kathodenstrahlen aus dem Drahtnetz kommen,

wenn
schalt
positi

die p
Anod
an ei
durch
überg
Entla
positi
schei

hervo
blech
Grös
als S

Glim
heru
Kath
tritt
und
liche
roth
gege
oder
gleic
gebi
Blec
dess
steh
Blec

an
nur
grös
dur
die

wenn man eine Funkenstrecke in den Schliessungskreis einschaltet. Die Spannung wächst dann so stark an, dass die positive electrische Lufthülle der Kathode unwirksam wird.

Ist die Drahtnetzelectrode negativ, so kann man auch die positive Entladung die negative durchsetzen sehen. Die Anode umgibt sich nämlich mit bläulichem Licht, welches an einer Stelle oder an mehreren die Poren des Drahtnetzes durchbricht und aussen unmittelbar in einen blauen Büschel übergeht. Offenbar bewirkt die Erhitzung der Luft, dass die Entladung sich immer an derselben Stelle wiederholt und positiver und negativer Büschel vollständig zusammenfallen, scheinbar ein homogenes Lichtgebilde darstellend.

Die Structur dieser combinirten Büschel tritt deutlicher hervor bei Anwendung einer cylindrischen Kathode aus Kupferblech von 10 cm Durchmesser, in welche Löcher verschiedener Grösse angebracht sind, bei Benutzung der Dynamomaschine als Stromquelle.

Das Blech überzieht sich innen und aussen mit blauem Glimmlicht, welches sich auch um die Ränder der Oeffnungen herumzieht, wenn diese genügend weit sind, um den dunkeln Kathodenraum aufzunehmen. Aus den engeren Oeffnungen tritt nur ein schmaler Glimmlichtsaum nach der Aussenseite und in der Mitte der Oeffnung erscheint gewöhnliches röthliches Licht. Bei sehr engen zeigt sich nur das geschichtete rothe Licht, welches sich in einen schmalen Pinsel verlängernd gegen die nächste grössere Glimmlichtfläche hinbiegt (Fig. 39) oder auch gerade aus nach der Glaswand weist. Dabei kann gleichzeitig auch ein von dem Glimmlichtsaum der Oeffnung gebildeter blauer Trichter auftreten. An den Wänden des Blechcylinders zeigt sich öfters geschichtetes positives Licht, dessen Schichten senkrecht zur Oberfläche des dunkeln Raumes stehen, d. h. sich fächerförmig um den scharfen Rand des Bleches anordnen.

Man sieht also, dass sich die positive Entladung dicht an der Grenze des dunkeln Raumes hinzieht und nicht oder nur zum Theil durch diesen in die Kathode eintritt, sondern grösstentheils gegen die Glaswand hin fortsetzt, welche dadurch positiv electrisirt wird. Die Kathodenstrahlen, welche die Wand wieder entladen, werden nicht sichtbar.

Fragen wir uns nun, aus welchem Grunde eine Entladung nach der Wandung des Gefässes stattfindet, so finden wir die Antwort wieder in der den Durchgang der Entladung erschwerenden positiven Luftschicht im dunklen Kathodenraum. Derselbe erfolgt ganz ähnlich, wie wenn die Kathode mit einer dünnen Schicht eines Isolators bedeckt wäre.

Bekanntlich kann man nach W. Holtz durch Bedecken einer scheibenförmigen Kathode aus Metall mit Seidenzeug ähnliche Wirkungen auch in freier Luft hervorbringen.¹⁾ Das durch den electrischen Wind von Seiten der Anode positiv gemachte Seidenzeug haftet, ohne seine Electricität zu verlieren, mit grosser Kraft an der Kathode und veranlasst, dass hier nicht wie gewöhnlich Büschel-, sondern Glimmentladung eintritt, welche ähnliche Schattenerscheinungen erzeugt, wie sie als Wirkungen der Kathodenstrahlen bekannt sind.

Bei dem in Fig. 4 dargestellten Versuch wird, falls die obere Platte Kathode ist, die Glimmerplatte, welche dieselbe bedeckt, bald an einer Stelle durchbohrt und aus der entstandenen Oeffnung tritt ein dünnes Bündel Kathodenstrahlen senkrecht auf der Platte aufstehend. Dasselbe verändert fortwährend seinen Ort, indem es das Glimmerblatt weiter anfrisst, sodass die Oeffnung sich zu einem mannigfaltig gekrümmten und gewundenen Schlitz erweitert.

Dass ein solches Glimmerblatt starke Electrisirung annehmen kann, ohne sie an dicht anliegendes Metall abzugeben, kann man an einem Condensatorelectroskop beobachten, bei welchem Glimmer das Dielectricum zwischen den Condensatorplatten bildet, wenn man die Platten kurz schliesst und sie dann trennt. Auch Behauchen und Bestreichen mit der Flamme ist nur insofern wirksam, als die dadurch gebildete Feuchtigkeitsschicht entgegengesetzte Influenzelectricität heranzieht.

Erfolgt Durchbrechung der die Kathode einhüllenden Luftschicht d. h. tritt Ausgleich ihrer positiven Electricität mit der negativen der Kathode ein, so wird gleichzeitig die negative Spannung der Kathode auf die Grenze der von der Entladung durchsetzten Luftschicht übertragen und die Entladung muss

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 309; Quincke, *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* 28. p. 525. 1895.

sich weiter fortsetzen in Bahnen, welche zur Oberfläche der Kathode senkrecht stehen, da nur die Kraftlinien in Betracht kommen, welche durch die mit der Entladung fortschreitende Electricitätsmenge erzeugt werden.

Dass thatsächlich die Glimmlichtstrahlen zugleich Kraftlinien (wenn auch nur momentan) sind, geht daraus hervor, dass die zerstäubte Kathodenmaterie sich an der Glaswandung da absetzt, wo die Glimmlichtstrahlen auftreffen, also z. B. bei Ablenkung der Glimmlichtstrahlen durch den Magneten nicht gleichmässig um die Anode herum, sondern da, wo die magnetischen Curven auftreffen, welche in diesem Falle die Bahn der Glimmlichtstrahlen bezeichnen.¹⁾ Dass das grüne Fluorescenzlicht nicht eine Eigenthümlichkeit der Kathodenstrahlen ist, sondern nur durch rasch einander folgende Ladungen und Entladungen der Glaswand bedingt wird, geht daraus hervor, dass es auch durch hinreichend intensives positives Licht hervorgerufen wird.²⁾ Vermuthlich sind es auch solche rasch aufeinander folgende electricische Störungen, welche die von Lenard beobachteten Erscheinungen beim Auftreffen auf Aluminiumfolie, welche eine Oeffnung gegenüber der Kathode in der Vacuumröhre verschliesst, veranlassen. Der sich zeigende Lichtschimmer in der Luft würde den von Tesla³⁾ beobachteten langen Büschelerscheinungen bei Hochfrequenzströmen entsprechen, welche sicher Entladungsvorgänge sind und ebenso wie die Lenard'schen Kathodenstrahlen keine electrostatische Wirkung ausüben, obschon die sie hervorrufoende (maximale) Spannung eine sehr hohe sein muss.⁴⁾

VI. Electricische Schatten auf dem positiven Glimmlicht.

Benutzt man als Kathode einen Messingstab, als Anode die mehrfach benutzte Messingschale und bringt zwischen beide an einem Asbeststreifen aufgehängt ein Stück Eisenblech, so erscheint ein scharfer Schatten desselben auf der die Innen-

1) Plücker, Pogg. Ann. 113. p. 251. 1861.

2) Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 111. 1859. Vielleicht sind dabei chemische Wirkungen im Spiele, vgl. N. Tesla's Untersuchungen über Mehrphasenströme, deutsch von Maser, p. 375.

3) Nicpla Tesla's Untersuchungen über Mehrphasenströme etc., deutsch von Maser, Halle a. S., p. 218. 1895.

4) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 19. p. 809. 1888.

wand der Schale überziehenden rothen Glimmlichtschicht, wie Fig. 40 andeutet.

Keht man den Strom um, so erscheint der Schatten auf der Messingstange, indess weit weniger deutlich.

Dieses Phänomen ist offenbar genau dasselbe, welches man in den bekannten Crookes'schen Apparaten beobachtet, obschon der Schatten nicht auf der Glaswand, sondern auf der Anode entstehen und die Kathodenstrahlen im Goldstein-Hertz'schen Sinne sich sicher nicht bis zur Anode erstrecken können, da sie bei dem verhältnissmässig grossen Luftdruck (ca. 3 mm) lang zuvor absorhirt sein müssten.

Ich ziehe aus dem Versuch umgekehrt den Schluss, dass sich das Glasgefäss der Crookes'schen Apparate als Anode verhält und mit einer dünnen Haut von positivem Glimmlicht überzieht, welche das Phosphoreszenzlicht erregt, welche aber da ausbleibt, wohin die von der Kathode ausgehende Entladung nicht vordringen kann.

Die Entstehung dieser Schatten¹⁾ ist also ganz dieselbe, wie die Entstehung der Schatten in freier Luft bei der Glimmentladung, nur dass hier nicht die Entladung selbst, sondern die convectiv fortbewegte electrische Luft von dem Hinderniss aufgehalten wird.²⁾ Die Contouren des Schattens entsprechen in beiden Fällen den an dem Hinderniss streifend vorbeigehenden Kraftlinien.

VII. Muthmaasslicher Verlauf des Entladungsprocesses.

Den Entladungsprocess hätte man sich nun gemäss den bisher erzielten Ergebnisse vermuthlich so zu denken, dass zunächst unmittelbar an der Oberfläche der Electroden nicht wahrnehmbare Entladung eintritt, durch welche die Kathode mit einer positiven Lufthülle umgeben wird, welche das Potentialgefälle ändert. Die eigentliche Entladung erfolgt erst, wenn in dieser Luftschicht der Entladungsgradient erreicht wird. Sie erzeugt eine unsichtbar fortschreitende negativ electrische Welle — die Grenze des jeweils von der Entladung durchsetzten Raumes — welche, an der Anode anlangend, daselbst ebenfalls Entladung in Form des positiven Glimmlichtes

1) Wohl zuerst beobachtet von Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 104. 1859.

2) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 44. p. 643. 1891.

erzeugt. Sodann erfolgt eine Entladung der Anode gegen die Kathode in Form der positiven Lichtsäule, welche die positive Luftschicht an der Kathode wieder herstellt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Der Umstand, dass die Schichten des positiven Lichtes beim Verschieben der Anode stehen bleiben, dagegen beim Verschieben der Kathode sich mit verschieben, als ob sie an dieser auf unsichtbare Weise befestigt wären, lässt erkennen, dass die Veranlassung zur Bildung der Schichten von der Kathode ausgeht. Wahrscheinlich entsprechen dieselben Stockungen im Entladungsvorgang, in der schon früher angegebenen Weise ¹⁾, hervorgerufen durch Schwingungen in der Kathode, welche durch die plötzlich auftretende disruptive Entladung entstanden waren und sich infolge des fortgesetzten Energiezuflusses erhalten. Jede Stockung erzeugt eine negativ electriche Luftschicht, an welche sich bei der darauf folgenden Entladung eine positive anlagert, die ihre Electricität nicht sofort abgibt, sodass beim Eintritt der von der Anode ausgehenden positiven Entladung diese Stellen vor anderen ausgezeichnet sind und in bereits beschriebener Weise ²⁾ die Bildung der roth leuchtenden positiven Schichten veranlassen.

Auch diese Deutung der Erscheinungen weist darauf hin, dass der Entladungsvorgang *stets* intermittirend ist, auch dann, wenn der Verlauf der Stromlinien mit continuirlicher Strömung vereinbar wäre.

Nach einem Versuche von J. J. Thomson ³⁾ beträgt die Geschwindigkeit, mit welcher die positive Entladung von der Anode gegen die Kathode hin fortschreitet, etwa 150 000 m pro Secunde. Um ein Rohr von 1 m Länge zu durchsetzen, würde somit die positive Entladung 7 Milliontel Secunden nöthig haben. Nimmt man an, dass die negative Entladung dieselbe Zeit gebraucht und dass sich diese Entladungen entgegengesetzter Richtung unmittelbar aneinander anschliessen, so wären pro Secunde 75 000 Partialentladungen möglich. Dieselben würden einen Ton erzeugen, welcher nicht mehr hörbar ist.

1) O. L., Wied. Ann. 22. p. 340. 1884.

2) O. L., Wied. Ann. 55. p. 387. 1895.

3) J. J. Thomson, Recent researches in electricity and magnetism, Oxford, p. 116. 1893.

Da nun in hoch evacuirtten Gefässen von wesentlich geringerer Länge die Entladungen einen zwar sehr hohen, aber deutlich vernehmbaren Ton erzeugen können, so dürften die Entladungen in solchen Gefässen in grösseren Intervallen stattfinden.

Die Zahl von Molecülen, welche von der Entladung ergriffen werden, ist nach E. Wiedemann eine im Verhältniss zur Gesamtzahl sehr geringe. Da aber nach E. Wiedemann und Warburg durch Uebergang der Wärme von diesen direct erhitzten Molecülen auf die gesammte Gasmasse sich eine mittlere Temperatur von etwa 100° herstellt, so kann die Temperatur der wirklich Licht aussendenden Theilchen eine äusserst hohe sein.¹⁾ Anscheinend widerspricht dem der Umstand, dass chemische Verbindungen, welche bei so hohen Temperaturen zersetzt werden, nicht die Spectra ihrer Bestandtheile zeigen, sondern ein für sie selbst charakteristisches Spectrum. Bei der äusserst kurzen Dauer einer Einzelentladung werden sich indess die Atome der Verbindung während des Leuchtens nicht merklich voneinander entfernen können, sodass sie sich in gleicher Weise gegenseitig beeinflussen, wie wenn sie noch verbunden wären.

Karlsruhe, den 30. Juli 1895.

1) Vgl. dagegen Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 578. 1879 u. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 524. 1878 u. 6. p. 301. 1879.

7. Ueber die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen; von H. Luggin.

Hr. Arons¹⁾ hat die auffallende Thatsache mitgetheilt, dass der Widerstand einer Zersetzungsstelle nicht merklich verändert werde, wenn man die Zelle durch eine zwischen-geschobene Membran aus Blattgold oder aus Blattsilber in zwei Hälften theilt. Der von zwei oder fünf Accumulatoren gelieferte Strom durchsetzte die Scheidewand, ohne dass an ihr Gasentwicklung aufgetreten wäre. Wurde statt des Blattgoldes eine Scheidewand aus dünnem Platinblech eingesetzt, so erhöhte sich der scheinbare Widerstand der Zelle um 19 S. E. und man bekam, wie zu erwarten, lebhafte Gasentwicklung.

Hr. Arons¹⁾ deutet den Versuch mit dem Goldblatt so, dass der Strom wirklich durch das Metall der dünnen Membranen gehe, es komme dabei zu keiner Wasserzersetzung, weil sich die entgegengesetzten Polarisationen durch die ausserordentlich dünne Membran hindurch auszugleichen vermöchten.

Der Einwand, dass der Strom kleine, dem Auge nicht wahrnehmbare Löcher im Blattmetall als Bahn benutzte, wird zurückgewiesen, weil eine 0,01 mm dicke Scheidewand aus Platin den Strom bedeutend herabsetzte und Gasentwicklung auftrat, selbst wenn man die Wand mit einem Loch von 3 mm Durchmesser durchbohrte. Hr. Daniel²⁾, der sehr umfangreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellte, tritt der Auffassung, dass man es hier mit einem neuen Phänomen zu thun habe, in keiner Weise entgegen.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche zeigen, dass solche Membranen Poren besitzen und dass der Durchgang der Ströme auf diesem Wege erfolgt.

1) L. Arons, Wied. Ann. 46. p. 168. 1892.

2) John Daniel, Wied. Ann. 49. p. 281. 1893, ausführlicher Phil. Mag. (5) 37. p. 185—201. 1894; eine weitere Abhandlung erschien Phil. Mag. (5) 37. p. 288. 1894.

Ich benutzte, wie Hr. Daniel in seiner späteren Abhandlung, zwei ineinander gestellte Tröge; eine Seitenwand des Troges war von einer 2 mm starken Ebonitplatte gebildet, aus der ein kreisförmiges Fenster von 7 mm Durchmesser ausgeschnitten war. Der Uebergang der Ströme vom einen in den anderen Trog war nur durch das Fenster möglich, welches mit einem 0,0013 mm starken Goldblättchen überklebt wurde, von dem aus ein schmales Streifchen aus Blattgold bis an den oberen Rand der Trogwand führte. Die Ränder des Goldblättchens waren wie bei Hrn. Daniel mit Klebwachs bedeckt und ebenso auch das Blattgoldstreifchen, von dem nur das ausserhalb der Flüssigkeit befindliche Ende frei lag. Bei den meisten Versuchen bot das Goldplättchen dem Strome auf der Aussenseite eine etwa doppelt so grosse Oberfläche dar, als auf der Innenseite, welche auf das Fenster geklebt war. Alle Sorgfalt wurde darauf verwendet, anscheinend lückenlose Blättchen auszusuchen, was natürlich für ein kleines Fenster leichter ist, als ein über viermal grösseres (1,5 cm Durchmesser), mit welchem Hr. Daniel gearbeitet hat.

Beide Tröge wurden mit Schwefelsäure vom Maximum des Leitvermögens angefüllt und in jedem der Tröge eine Platinplatte als Stromzuleitung getaucht. Eine Batterie von drei Accumulatoren lieferte den Strom J , der sich durch Widerstände nach Bedarf regeln liess und der mit einem D'Arsonval'schen Galvanometer gemessen wurde. Es galt nun zu ermitteln, in welchem Grade sich die beiden Seitenflächen der Membran beim Durchgang verschiedener Ströme polarisirten, d. h. festzustellen, um wie viel die Potentialdifferenzen Gold | Schwefelsäure beim Durchleiten der Ströme vergrössert bez. verkleinert wurden. Die dabei in Frage kommenden Potentiale wurden mit einem Capillarelektrometer nach der Compensationsmethode bestimmt, sie beziehen sich auf eine unveränderliche Vergleichselectrode aus Quecksilber unter Kalomel in 0,1 normaler Chlorkaliumlösung. Um beispielsweise die Aenderungen der Potentialdifferenz zwischen der Flüssigkeit des *inneren* Troges und dem Goldblatt zu studiren, wurde die Schwefelsäure dieses Troges durch einen Fadenheber mit der Chlorkaliumlösung der Vergleichselectrode verbunden. Vom Quecksilber der Vergleichselectrode sowohl als

auch
wurde
differ

bell
Goldb
zweite
sich
Differ
Colum
säure
ist de
zeigen
so gr
Poten
Trog
suche
Mem

1
2
3
4
5
6

bis z
acht
Vers
Wid
Anw
Seite
wied

viern

auch vom Goldblattstreifen, das aus der Säure herausragte, wurden Leitungen zum Electrometer geführt und deren Potentialdifferenz V_i bestimmt.

Die dritten Columnen der nachstehend mitgetheilten Tabellen enthalten derartige Potentialdifferenzen V_i zwischen dem Goldblatt und der Vergleichselektrode, die Zahlen V_a der zweiten Columnne sind die analog gefundenen Werthe, welche sich auf die Flüssigkeit des äusseren Troges beziehen. Die Differenz $V_i - V_a$ zwischen den Ziffern der ersten und zweiten Columnne gibt also die Potentialdifferenz zwischen der Schwefelsäure zu beiden Seiten der Membran. Der Quotient $V_i - V_a / J$ ist der scheinbare Widerstand der Membran. Wie die Versuche zeigen, hatte der Strom J beim Durchgang durch die Membran so grosse scheinbare Widerstände zu überwinden, dass das Potentialgefälle innerhalb der gut leitenden Flüssigkeit des Troges dagegen nicht in Betracht kam.

Der Strom ging beim in Tabelle 1 beschriebenen Versuche von der Schwefelsäure des äusseren Troges durch die Membran in die Säure des inneren Troges über.

Tabelle 1.

	Strom (Ampère)	Potentiale des Goldblattes (Volt) gemessen im		Scheinbarer Widerstand der Membran (Ohm)
		äusseren Trog	inneren Trog	
1	0,000	+ 0,1748	+ 0,1768	
2	0,0001007	+ 0,1750	+ 0,253	774
3	0,000191	+ 0,1399	+ 0,2854	762
4	0,000358	+ 0,1212	+ 0,3924	762
5	0,000642	+ 0,0921	+ 0,593	780
6	0,000643	- 0,812	+ 1,776	4020

Wie man sieht, war der scheinbare Widerstand des Blattes bis zu Stromstärken von 0,00064 Amp. innerhalb der Beobachtungsfehler von der Stromstärke unabhängig. Als ich nach Versuch 5 die Stromstärke durch Herabsetzung des äusseren Widerstandes noch weiter steigerte, hatte dies ein rasches Anwachsen der entgegengesetzten Polarisationen zu beiden Seiten der Membran zur Folge, sodass der Strom (Versuch 6) wieder nahezu auf den alten Werth zurückging.

Die Daten von Hrn. Daniel, welche sich auf ungefähr viermal so grosse Goldblätter beziehen, sind mit bedeutend

stärkeren Strömen erhalten worden, sie ergaben viel geringere Widerstände. Aus der Tafel IV Bd. 37 des Phil. Mag. gegebenen graphischen Darstellung sollte man für ein Goldblatt von der Beschaffenheit und Grösse des meinigen bei Strömen von 0,0025 bis 0,01 Amp. etwa 50 Ohm scheinbaren Widerstand erwarten.

Der Widerstand meiner Membran wurde durch eintägiges Liegen in der Schwefelsäure nicht herabgedrückt. Ich erhielt am folgenden Tage

Tabelle 2.

	Strom (Ampère)	Potentiale des Goldblattes (Volt) gemessen im		Scheinbarer Widerstand der Membran (Ohm)
		äusseren Trog	inneren Trog	
7	—	— 0,0011	— 0,0011	
8	0,000359	— 0,01695	+ 0,269	796
9	0,000428	— 0,0151	+ 0,3295	806
10	0,000752	— 0,01983	+ 0,587	805
11	0,00166	— 0,872	+ 1,731	
12	0,00355	— 0,876	+ 1,750	
13	0,00520	— 0,910	+ 1,769	
14	0,00857	— 0,924	+ 1,783	
15	0,01599	— 0,922	+ 1,822	
16	0,02200	— 0,821	+ 1,761	

Die Polarisationen zu beiden Seiten des Goldblattes wuchsen also bei einer Steigerung der Stromstärke von 0,000752 auf 0,00166 Amp. ausserordentlich stark an und nahmen bei weiteren Steigerungen der Intensität nur mehr langsam zu. Bei einem Strome von 0,016 Amp. änderte die Erscheinung ihren Charakter: Die Spannung begann freiwillig und continuirlich zu sinken — offenbar wurde das Goldblatt gleichzeitig sehr rasch oxydirt — die Stromstärke stieg continuirlich, ohne dass ich am äusseren Widerstand etwas änderte; als derart eine Intensität von 0,022 Amp. erreicht worden, brach ich die Versuchsreihe ab.

Jetzt war das Blatt an mehreren Stellen sehr durchscheinend geworden, der Widerstand für Ströme zwischen 0,00094 und 0,0153 Amp. war nur mehr $7,25 \pm 0,055$ Ohm — gleichgiltig ob die Ströme von innen nach aussen flossen oder umgekehrt. An diesem geringen Widerstand hat das Potentialgefälle in der Schwefelsäure vor und hinter der Membran erheblichen Antheil.

Ich bin überzeugt, dass man auch bei der noch unverletzten Membran das geringe Leitungsvermögen für schwache Ströme zum allergrössten Theile auf Rechnung des Electrolyten zu setzen hat, indem derselbe feine Poren, die das Metall durchsetzen, ausfüllt und so die eigentliche Strombahn bildet. Dafür scheint mir der Umstand beweisend, dass der Strom nur die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Membran bestimmt, nicht aber die Potentialdifferenzen Flüssigkeit | Membran. Es mag schon auffallen, dass beispielsweise in der ersten Versuchsreihe die Potentiale der Membran vielfach bedeutend höher gefunden wurden, als in der zweiten, noch deutlicher wird der Sachverhalt, wenn man die Membran in verschiedener Weise polarisirt, während der Strom durch sie hindurchgeht. Eine Membran, die für Ströme zwischen $0,000117$ und $0,00147$ den Widerstand $345,8 \pm 2,01$ Ohm aufwies, wurde polarisirt, indem ich sie durch einen 100000 Ohm-widerstand mit einem Kupferdraht verband, dessen freies Ende ich einmal in den äusseren und einmal in den inneren Trog eintauchte. Der Strom des Accumulatoren ging diesmal vom inneren Trog in den äusseren über. Versuch 1 und 2 der folgenden Tabelle sind noch in derselben Weise wie alle vorhergehenden angestellt, bei 3 wurde der Kupferdraht in die Säure des inneren, bei 4 in die des äusseren Troges getaucht.

	Strom Ampère	Potentiale des Goldblattes (Volt) gemessen im		Scheinbarer Widerstand der Membran Ohm
		äusseren Trog	inneren Trog	
1	0,0	+ 0,2468	+ 0,2466	—
2	0,0007049	+ 0,3638	+ 0,1199	346,3
3	0,0007005	+ 0,02686	— 0,2150	345,3
4	0,0006947	+ 0,1235	— 0,1089	334,4

Für Leitungsvermögen, wie das in Tabelle 1 und 2 festgestellte, genügt ein sehr geringer Gesamtquerschnitt der mit Säure gefüllten Canäle. Denkt man sich das Blättchen von einer Anzahl feiner Poren senkrecht zur Oberfläche durchsetzt, so brauchen alle Poren zusammen nicht mehr als $23,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2$ Querschnitt zu haben, um ein Leitungsvermögen $1:800$ Ohm zu erklären.

Die von Hrn. Daniel gefundene Gesetzmässigkeit, dass der „kritische“ Strom, d. h. der Strom, bei dem sich zuerst Wasserzersetzung an den Seitenflächen des Goldblättchens beobachtet lies, bei wechselnder Concentration der Säure ihrem Leitungsvermögen proportional sei, findet so eine einfache Erklärung. Denn bei einem n -fachen Leitungsvermögen der Flüssigkeit wird es eines n -fachen Stromes bedürfen, um an den gegenüberliegenden Mündungen der Poren die Potentialdifferenz zu erzielen, bei der Wasserzersetzung eintritt. Ist diese Potentialdifferenz einmal erreicht, so beginnt das Metall der Membran selbst an der Ueberführung des Stromes erheblichen Antheil zu nehmen.

Je dünner man das Blättchen wählt, um so grösser wird die Zahl der durchgehenden Canäle sein, um so geringer ist auch die Länge derselben; es muss fast Wunder nehmen, dass Hr. Daniel nicht eine Zunahme des Leitungsvermögens constatirt hat, welche noch rascher fortschritt als mit dem Quadrat der reciproken Blattdicke.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die auffallend hohen Potentialwerthe aufmerksam machen, welche die anodisch polarisirte Seitenfläche des Goldblättchens in den Versuchen der Tabelle 1 und 2 bei stärkeren Strömen aufwies. Ein Goldblättchen, das dem Strome als Anode diente, hatte selbst nach Unterbrechung des Stromes ein allerdings sehr rasch abnehmendes Potential von + 1,25 Volt (bezogen auf die Kalomel-electrode). Nach einiger Zeit hörte diese Abnahme auf, es erfolgte sogar wieder eine kleine Zunahme. Als annähernd constantes Endpotential wurde für eine durch den Strom mit Oxyd bedeckte Goldplatte das Potential + 0,897 Volt gefunden.

Stockholm Högskola, Physikal. Institut.

8. D

und l
meter

eine c

Umge

schen

im St

sonde

so ras

folgen

runge

misch

treten

der s

meter

der S

L

aus l

recht

l

Zeit)

verwe

sind,

runge

zu ve

T

2—3

1

1892;

Akad.

An

8. *Die Verwendung sehr feindrahtiger Thermoelemente in der Meteorologie;*
von Paul Czermak.

Eine grosse Schwierigkeit bei Messung der Lufttemperatur und bei actinometrischen Messungen mit Quecksilberthermometern bietet stets der Umstand, dass ein solches Instrument eine erheblich lange Zeit braucht bis es die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Die wirklich momentan herrschende Lufttemperatur ist man daher eigentlich gar nicht im Stande direct abzulesen. Bei klarem Himmel ist insbesondere in den Vormittagsstunden der Temperaturanstieg ein so rascher, dass ein Quecksilberthermometer demselben nicht folgen kann; viel weniger noch kann es den raschen Aenderungen folgen, welche bei Föhnwetter oder in schlecht gemischten Luftschichten von verschiedener Temperatur auftreten. Bei den Actinometern ist es nun gar ein Uebelstand, der auch zwang von Beobachtungen mit Quecksilberthermometern abzugehen, wenn man längere Zeit das Thermometer der Strahlung aussetzen muss.

In neuerer Zeit wurde auch versucht Thermometergefässe aus Platin herzustellen und in dieser Hinsicht sind schon recht günstige Resultate erzielt worden.

Ich habe nun versucht, da ich mich schon seit längerer Zeit¹⁾ mit Versuchen beschäftigte, bei welchen Thermoelemente verwendet werden, die aus sehr dünnen Drähten hergestellt sind, auch diese Methode zur Beobachtung rascher Aenderungen der Lufttemperatur und zu actinometrischen Messungen zu verwenden.

Thermoelemente aus Drähten von 0,1 mm Dicke und 2–3 cm Länge nehmen die Temperatur der Umgebung un-

1) P. Czermak, Ueber oscillatorische Entladungen. Wien. Akad. 1892; Ueber die Temperaturvertheilung längs eines Drahtes etc. Wien. Akad. 1894.

gemein rasch an. Berusst man die Löthstelle oder überzieht man dieselbe mit einer dünnen Schicht von Kienruss mit Schellacklösung, so nehmen sie auch eine Strahlung sehr gut und rasch auf. Diese Methode hat der bolometrischen gegenüber manchen Vortheil. Die Empfindlichkeit wird nicht so weit zu treiben sein, doch ist dies für den vorliegenden Zweck gar nicht nöthig, im Gegentheil ist eine geringere Empfindlichkeit geradezu erwünscht. Es wird genügen, die Hundertstel

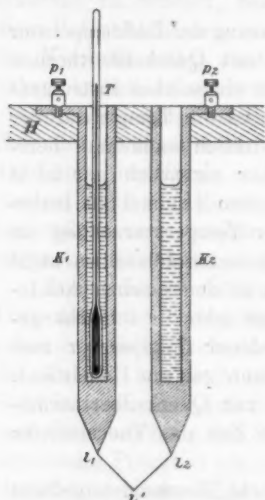


Fig. 1.

Methode zu prüfen, habe ich mir vorläufig zwei Instrumente selbst gefertigt und Versuche mit denselben angestellt. Aus den erhaltenen Resultaten ist sicher zu schliessen, dass dieselben bei präziser Ausführung sehr gute Dienste leisten können, und dies ist der Grund, warum ich bereits zu einer Publication der Methode geschritten bin, ohne noch exacte Messungsreihen ausgeführt zu haben.

Das erste Instrument ist ein *Thermometer zur Messung rascher Temperaturänderungen*. Dasselbe ist in Fig. 1 abgebildet und besteht aus zwei dicken Kupferröhren K_1, K_2 , welche an ihrem unteren Ende mit Kupferbolzen ausgefüllt und conisch abgedreht sind. Die oberen Enden derselben sind in

Grade sicher ablesen zu können, und dies ist leicht zu erreichen. Besonders angenehm bei dieser Methode ist es aber, dass jede Compensation wegfällt. Die Nullpunktschwankungen durch Thermostrome in der Leitung können durch einige Vorsicht leicht vermieden oder auf einem constanten Werthe erhalten werden, sodass sie ohne Einfluss sind.

Wichtig ist es aber, ein Galvanometer anzuwenden, welches eine möglichst kleine Schwingungsdauer bei vollständig aperiodischer Dämpfung besitzt, um raschen Aenderungen der Stromstärke unmittelbar folgen zu können.

Um die Brauchbarkeit dieser

ein ha
Polkle
Röhren
angelö
gleiche
peratu
zusam
Consta
peratu

D
dersell
samen
anzeig
die di
der I
grösse
folgt
schlec
Erwär

S
Galva
genüg
welch
finden

die g
solche
der V
sehr
wand
Dure
chen
die F
klebt

motor
fügung
Kupfe

ein hartes Holzstück H eingelassen und stehen mit je einer Polklemme p_1, p_2 in guter Verbindung. An die zugespitzten Röhrenden sind die feinen Drähte des Thermoelementes angelöthet, sodass l_1 und l_2 die Löthstellen bilden, welche auf gleicher und (während der Beobachtungszeit) constanter Temperatur bleiben sollen. Die Drähte selbst sind im Punkte l' zusammengelöthet, und zwar ist $l_1 l'$ ein Kupfer- und $l_2 l'$ ein Constantendraht.¹⁾ Diese Löthstelle l' ist jene, welche die Temperatur der Umgebung ungemein rasch annimmt.

Die Röhren sind beide mit Wasser gefüllt und in eine derselben ist ein Thermometer T versenkt, welches den langsamen Anstieg der Temperatur in den Löthstellen l_1 und l_2 anzeigt. Wird dieses Instrument ins Freie gebracht, so folgen die dicken mit Wasser gefüllten Kupferröhren dem Verlaufe der Lufttemperatur in ähnlich langsamer Weise, wie ein grösseres Quecksilberthermometer, die freie Löthstelle l' aber folgt allen raschen Temperaturschwankungen, welche bei schlecht gemischten Luftschichten oder raschen dynamischen Erwärmungen auftreten.

Schaltet man daher in die Polklemmen die Leitung eines Galvanometers ein, welches den oben erwähnten Bedingungen genügt, so ist man im Stande gerade jene Schwankungen, welche um den allgemeinen langsamen Temperaturverlauf stattfinden, zu beobachten.

Da mir kein Galvanometer zur Verfügung stand, welches die geforderten Bedingungen besass, so construirte ich ein solches, welches unser Institutsmechaniker in sehr befriedigender Weise ausführte. Das wesentlichste zur Erzielung einer sehr kurzen Schwingungsdauer ist das Gehänge. Ich verwandte dazu ein sehr dünnes Glimmerscheibchen von 10 mm Durchmesser. Auf eine Seite desselben klebte ich ein Stückchen versilbertes Deckglas von ca. 6 qmm Fläche und auf die Rückseite wurden fünf Magnetchen von 3 mm Länge geklebt, die aus einer Unruhfeder hergestellt waren. Dieses

1) Eisenconstantendrähte haben eine noch grössere thermoelectromotorische Kraft, doch stand mir kein so feiner Eisendraht zur Verfügung, und ist Eisen des Rostens wegen auch nicht so günstig als Kupfer.

System hängt an einem sehr langen einfachen Coconfaden und besitzt eine Schwingungsdauer von ca. 0,7 Secunden. Die Galvanometerrollen sind so nahe wie möglich an dieses magnetische System herangeschoben und besitzen eine so enge Oeffnung, dass man durch die vordere Rolle eben noch auf den Spiegel hineinsehen kann. Durch die rückwärtige wird ein Kupferstempel bis knapp an das Glimmerblättchen herangeschoben. Auch von vorne lässt sich ein Röhrchen, welches durch eine Glasplatte innen verschlossen ist, bis an den Spiegel heranschieben. Dadurch ist es möglich die Luftdämpfung so gross zu machen, dass die Bewegung des magnetischen Systemes eine ganz aperiodische ist. Aenderungen der Stromstärke, welche langsamer als ungefähr 1,5 Secunden verlaufen, sind mit diesem Instrumente genau zu verfolgen.

Meine eigentliche Absicht war es mit Hülfe dieses Thermoelementes die oft so grossen, aber ziemlich raschen Temperaturänderungen bei Föhnwetter zu beobachten. Leider war ich bis jetzt nicht in der Lage ein solches zu erwarten und muss die diesbezüglichen Messungen auf den Herbst verschieben.

Eine andere Erscheinung aber konnte ich wenigstens im rohen beobachten und daraus ersehen, wie gross die Temperatursprünge sein können, wenn schlecht gemischte Luftschichten an dem Thermometer vorüberziehen.

Ich beobachtete im Frühjahr bei sehr klarem Himmel und dicker Schneedecke am Boden. Das Instrument war frei im Schatten aufgestellt in ungefähr zwei Meter Höhe über dem Boden.

Die Nadel stand manchmal ganz ruhig, dann traten plötzliche Verschiebungen ein, Stösse und langsamere Aenderungen. Ich beobachtete daher so, dass ich durch 5 Minuten hindurch von 10 zu 10 Secunden den Stand der Nadel notirte. Der Unterschied zwischen der höchsten und niedrigsten Ablesung innerhalb einer Minute wurde als Schwankung notirt, das Mittel aus den 5 Werthen von den 5 Minuten als mittlere Schwankung in 5 Minuten, und der Unterschied der höchsten und niedrigsten Ablesung während der ganzen 5 Minuten, als grösste Schwankung in 5 Minuten eingetragen. Ich beobachtete zu verschiedenen Stunden und fand:

Zeit	Temperatur	Mittlere Schwankung	Grösste Schwankung
9h 27m	2,8°	4,4	12,2
10 25	4,4	6,2	9,6
12 42	10,0	8,0	18,0
2 55	9,4	7,2	18,0
4 34	6,0	3,1	9,5
5 44	4,8	4,6	10,7

Wenn auch diesen Zahlen noch kein besonderer quantitativer Werth beizulegen ist, so lässt sich doch schon aus diesem einen Versuche einiges erschliessen.

Das Galvanometer gab für einen Temperaturunterschied der Löthstellen von 1° C. ungefähr 10 Theilstriche Ausschlag. Durch Astasirung hätte ich die Empfindlichkeit leicht auf das 4- bis 8fache bringen können, doch sind dann die magnetischen Störungen unangenehmer, und so bedeuten die Scalablesungen fast genau 0,1° C. Die Zahlen zeigen, dass mit steigender Sonne infolge zunehmender Insolation die Schichtung verschieden erwärmter Luft erheblich zunahm und am Nachmittage sich wieder mehr ausglich; ferner, dass innerhalb 5 Minuten Schwankungen von fast 2° vorkamen. Es wäre gewiss sehr interessant eine grössere Reihe von solchen Beobachtungsätzen, welche sich auf verschiedene Jahreszeiten und Tage verschiedenen Witterungscharakters beziehen, miteinander vergleichen zu können.

Das zweite Instrument, welches in Fig. 2 abgebildet ist, stellt ein Modell dar für ein *relatives Actinometer*. Es besteht im wesentlichen aus zwei concentrischen Messingröhren, welche am Boden durch eine dicke Kupferplatte geschlossen sind. Am oberen Ende ist nur ein dünner Deckel aufgelöthet. Beide Röhre sind der Länge nach durchschnitten und durch zwei Ebonitstreifen voneinander getrennt. Der dicke Kupferboden hat einen rechteckigen Ausschnitt, über welchen, von einer isolirten Bodenhälfte zur anderen, drei Thermoelemente parallel gespannt sind. Ich habe drei Elemente gewählt, um den Widerstand zu verringern, da die feinen Drähte stets den Hauptwiderstand des Stromkreises bilden. Der Zwischenraum der Röhren ist mit Wasser gefüllt, und es kann wieder ein Thermometer eingeführt werden. Das Innere des Doppel-

rohres ist geschwärzt; ein Diaphragma mit einer rechteckigen Oeffnung, welche etwas kleiner ist als jene, am Boden gestattet einem parallelen Strahlenbündel den Durchgang zu den Thermoelementen, ohne den Kupferboden zu treffen. Auf der Rückseite der Thermoelemente ist ein Papprohr P aufgeschoben

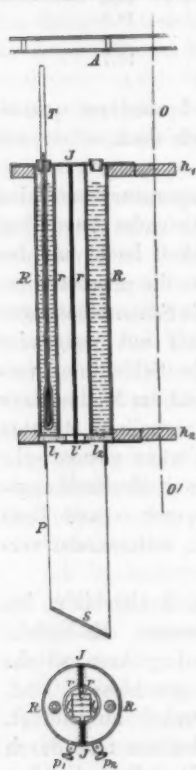


Fig. 2.

zum Schutze gegen Luftströmungen und ist dasselbe durch eine schräggestellte Steinsalzplatte S verschlossen. Ein um OO' drehbarer Schirm A aus doppeltem Aluminiumblech gestattet die Löthstellen J' der Thermoelemente der Strahlung auszusetzen und wieder zu beschatten. Das Galvanometer wird mit den Klemmen p_1 und p_2 , welche zu je einer isolirten Röhrenhälfte gehören, verbunden. Dieses Modell ergab recht günstige Resultate.

Nach Oeffnen des Schirmes schlug die Nadel momentan aus, um nach 2—3 Sekunden ihren höchsten Stand einzunehmen. Ebenso ging sie nach der Beschattung sofort zur früheren Ruhelage zurück. Wenn sich daher auch im Laufe der Beobachtungen die Temperatur des ganzen Apparates langsam ändert, so ist doch während einer Beobachtung, die nur im ganzen 5—10 Sekunden beansprucht, dieselbe als constant voranzusetzen und mehr als den Temperaturüberschuss der bestrahlten Löthstellen braucht man ja nicht zu messen. Die mittlere Temperatur, von der aus die Temperaturerhöhung eintritt, gibt das Thermometer im Wasser der concentrischen Röhre genügend genau. Der kleinen Oberfläche der Elemente wegen und da auch ihre Masse sehr klein ist, sodass der Temperaturüberschuss, obwohl der stationäre Zustand eingetreten ist, nie bedeutend sein kann, ist das Newton'sche Gesetz als gültig anzunehmen.

Die Empfindlichkeit dieses Instrumentes war wegen des kleineren Widerstandes durch die parallel geschalteten drei

Thermoelemente eine viel grössere als bei dem zuerst beschriebenen Apparate, sodass ungefähr 30 Theilstriche 1° C. entsprachen. Bei einem exacten, zu feineren Messungen gehörigen Apparate wäre noch auf Störungen durch Thermoströme in der Leitung und guten Schutz gegen Luftströmungen zu achten. Auch liesse sich diese Methode leicht für ein absolutes Actinometer abändern, wobei auch der stationäre Zustand zur Beobachtung käme, was für die Berechnung der Beobachtungen grosse Bequemlichkeit bietet.

Im Nachstehenden will ich den vorläufigen Versuch, welchen ich noch mit diesem Modelle vor Schluss des Semesters ausführen konnte, mittheilen, um daraus die Verwendbarkeit desselben zu erweisen.

Ich beobachtete an einem sehr heissen, fast wolkenlosen Vormittage, und zwar wurden zu Beginn einer jeden halben Stunde drei Beobachtungen gemacht und aus diesen Ausschlägen, welche nur in Zehnteln voneinander abweichen, das Mittel genommen.

Beobachtungszeit	6h 30	7h	7h 30	8h	8h 30	9h
Ausschlag	22,9	26,4	25,6	28,3	29,9	32,2

Beobachtungszeit	9h 30	10h	10h 30	11h	12h
Ausschlag	34,1	35,5	38,8	36,0	36,2

Eine Berechnung der Beobachtung habe ich nicht vorgenommen, da hierzu ein viel grösseres Beobachtungsmaterial nothwendig wäre. Doch zeigt schon diese eine Reihe die Brauchbarkeit der Methode.

Sehr interessant war es auch zu beobachten, wie kaum für das Auge sichtbare Wolkenschleier die Strahlung herabsetzten und beim Vorüberziehen einer so dünnen Wolke die Nadel ganz entsprechend der Absorption der verschiedenen dicken Wolkenstellen sich bewegte.

Ueber ausführlichere Beobachtungsreihen und allgemeinere Resultate behalte ich mir vor in der kommenden Zeit zu berichten.

Graz, Physikal. Institut, Juli 1895.

9. Ueber die Messung hoher Temperaturen; von L. Holborn und W. Wien.

Zweite Abhandlung.

(Mittheilung aus der 1. Abtheilung der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir die Vergleichung des Le Chatelier'schen Thermoelements (Platin gegen eine Platinrhodiumlegirung von 10 Proc. Rhodiumgehalt) mit dem Luftthermometer mitgetheilt. Diese Vergleichung erstreckte sich bis zu 1450° aufwärts. Wir haben ferner gezeigt, dass die einzelnen Thermoelemente nicht mit der nöthigen Uebereinstimmung stets von neuem wieder hergestellt werden können, dass sie vielmehr mit den an das Luftthermometer angeschlossenen Normalelementen verglichen werden müssen, dann aber auch die richtige Temperatur nach der Scale des Luftthermometers bis auf $\pm 5^\circ$ bei 1000° angeben.

Es blieben indessen noch einige für die Pyrometrie wichtige Fragen zu beantworten. Zunächst kam hier die Prüfung der *Constanz der Thermoelemente* unter verschiedenen äusseren Bedingungen in Betracht, die ebenfalls durch Vergleichung verschiedener Thermoelemente vorgenommen wurde. Noch besser eignete sich für diesen Zweck die Bestimmung von Schmelzpunkten einer Anzahl von Metallen nach verschiedenen Methoden. Es zeigte sich, dass die Thermoelemente sehr constant sind, wenn sie vor der Einwirkung von Kohle geschützt werden, dass sogar die Bildung von Platinsilicium, wie sie bei hoher Temperatur in den Schutzröhren aus Porzellan oder Thon bei der Awesenheit von Wasserstoff stattfindet, die thermoelectrische Kraft nicht in merklicher Weise beeinflusst.

Ferner schien es nothwendig, die *Abhängigkeit des Widerstandes reiner Platinmetalle von der Temperatur* zu untersuchen, wobei namentlich der durch ungenügende Isolation hervorgerufene Fehler zu vermeiden war. Es war zu erwarten, dass

1) L. Holborn u. W. Wien. Wied. Ann. 47. 107—134. 1892.

diese Abhängigkeit einfacher war, als die der thermoelectrischen Kraft, und sie würde als Grundlage für eine Extrapolation insofern günstiger sein als das Thermoelement. Ein weiterer Nutzen würde darin bestehen, dass man, wenn der Temperaturcoefficient für den Platinwiderstand bekannt ist, die Temperatur von electrisch glühenden Platindrähten durch Widerstandsmessung bestimmen könnte. Es zeigte sich indessen bald, dass der Temperaturcoefficient des Widerstandes viel empfindlicher gegen äussere Einflüsse ist, als das Thermoelement, und dass es viel grösserer Vorsichtsmaassregeln bedarf, um diesen Temperaturcoefficienten mit demselben Widerstande fortdauernd messen zu können. Denn die Bildung von Platin-silicium erniedrigt nicht nur den Temperaturcoefficienten, sondern bewirkt auch gleichzeitig eine dauernde Zunahme des Widerstandes.

Zuletzt war unser Streben darauf gerichtet, die Messung hoher Temperaturen mittels des Luftthermometers möglichst weit über die von uns bisher erreichte Grenze hinaus auszu-dehnen. Da das Porzellan bei Temperaturen von 1500° vollständig weich wird, so musste ein anderes Material für die Luftthermometergefässe aufgefunden werden. Auf unsere Veranlassung hat es die Versuchsanstalt der hiesigen kgl. Porzellan-manufactur übernommen, Gefässe aus höher schmelzbarem Thon darzustellen. Zahlreiche und mannigfaltige Vorbereitungen waren erforderlich, um Gefässe von den gewünschten Eigenschaften herzustellen, und wir sagen den Herren Director Heinecke und Dr. Hecht hiermit unseren besten Dank, dass sie keine Mühe gescheut haben, um uns diese vorbereitenden Untersuchungen zu ermöglichen. Endgültige Messungen haben wir aber mit diesen Gefässen noch nicht gemacht, weil die augenblicklich zur Verfügung stehenden Hilfsmittel nicht ausreichten, um den erreichbaren Grad von Genauigkeit bei der Messung höchster Temperaturen zu erzielen und dringendere Arbeiten uns nöthigen, diese Untersuchungen vorläufig abzubrechen. Wir behalten uns vor, diese Arbeit später nach geeigneten Vorbereitungen weiter zu führen.

§ 1. Die Oefen.

Bei den vorliegenden Versuchen mussten häufig höhere Temperaturen erzeugt werden, als wir sie mit dem in unserer ersten Mittheilung beschriebenen Gasofen erreichen konnten. Mit einem etwas anders construirten Gasofen und stärkerem Gebläse kamen wir bis 1570° . Der Ofen bestand aus einem Chamottecylinder von 10 cm Wandstärke, 40 cm Höhe und 29 cm äusseren Durchmesser. Der Cylindermantel besass an seinem unteren Ende drei Öffnungen, durch welche die Düsen in den Ofen ragten. In diese wurde durch einen Ventilator ein Gemisch von Leuchtgas und Luft getrieben, sodass die

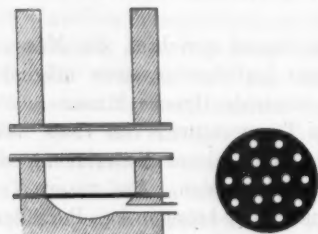


Fig. 1.

Flammen radial in das Innere des Ofens eintraten. Die Heizgase entwichen alsdann durch ein Loch, das im Deckel des Ofens angebracht war; durch dieses Loch wurde auch die Schutzröhre mit dem Thermoelement eingeführt. Seiner ganzen Construction nach war dieser Ofen für Schmelzversuche in Tiegeln bestimmt;

wir haben ihn besonders für die Nickelschmelzungen benutzt.

In den Fällen, wo man eine gleichmässige Temperatur für einen ausgedehnten Raum erzeugen will, wie es bei den Messungen mit dem Luftthermometer erforderlich ist, ist immer eine horizontale Anordnung des Heizraumes vorzuziehen. Wir haben für solche Zwecke den Deville'schen Ofen angewandt, mit dem man gleichzeitig eine noch höhere Temperatur erreichen kann. Er bestand aus einem 40 cm hohen und 20 cm weiten Chamottecylinder, der mit 10 cm weiten seitlichen Öffnungen versehen ist (Fig. 1), um ein Rohr aus Graphiththon (von C. Raum in Nürnberg geliefert) von 1 cm Wandstärke quer durch den Ofen schieben zu können. Der Graphiththon hält hohe Temperaturen aus, ohne sich zu verbiegen, weil der Graphit eine starre Masse bildet und von dem schmelzenden Thon mit einer Schicht überzogen wird, die das Eindringen

der Luft und das Verbrennen des Graphits verhindert, sodass jedes Rohr mehrere Heizungen aushält. In das Graphitrohr wurde zunächst ein Rohr aus schwer schmelzbarem Thon geschoben, das alle Kohle und sonstige Verunreinigungen von den erhitzten Luftthermometergefässen oder den Schutzröhren der Thermolemente abhielt.

Der Chamottecylinder steht auf einem Windkessel, dessen Wandungen ebenfalls aus mit Eisenblech überzogenem Chamotte bestehen; von dem eigentlichen Ofenraum ist dieser Windkessel durch eine Eisenplatte von 1 cm Dicke getrennt, die etwa 24 runde Löcher von 1 cm Durchmesser besitzt. An einer Stelle tritt seitlich der Wind aus einem 6 cm weiten Rohr, das zu einem Centrifugalventilator führt, der von einem Electromotor angetrieben wird. Der Winddruck beträgt ungefähr 13 cm Wasser. Als Heizmaterial diente Retortengraphit, der vorher in Stücke von der Grösse einer Wallnuss zerkleinert wurde. Der Ofen war oben offen, sodass stets das Heizmaterial leicht nachgefüllt werden konnte.

Durch die Anwendung des Retortengraphits vermeidet man die Schlackenbildung, die sonst zur Schmelzung der Eisenplatte führen würde. Doch lässt es sich nicht vermeiden, dass bei der hohen Temperatur des Ofens die Chamottewände etwas schmelzen. Ebenso verursacht der Graphitthon immerhin etwas Schlacken, die namentlich dann gefährlich werden, wenn man den Ofen nicht immer mit dem stärksten Wind anbläst, sondern zur Erzeugung von tieferen Temperaturen, wie man sie zum Anschluss an die Messungsreihen in den Gasöfen oft nöthig hat, die Windzufuhr ermässigt. In solchen Fällen fliessen die Löcher der Eisenplatten leicht zu, und es ist dann nicht mehr möglich, durch Steigerung der Windzufuhr die höchste Temperatur zu erreichen. Der Ofen muss alsdann gereinigt und die Eisenplatte ausgewechselt werden.

Die Temperaturvertheilung in der verticalen Axe des Ofens ist sehr ungleichmässig; die Zone der höchsten Temperatur liegt etwa 8 cm über der Eisenplatte, und nach oben und unten fällt die Temperatur stark ab. Im Innern des durchgehenden Graphitrohrs haben wir Temperaturen bis zu 1720° erzeugen können; in einem ganz geschlossenen Ofen, wo die Querröhre fehlt und die Thermolemente von unten her durch

die Löcher der Eisenplatte in das Innere des Ofens geführt werden, kommt man ohne Mühe auf den Schmelzpunkt des Platins, ja noch etwa 100° höher, wenn man dem zugeführten Winde Sauerstoff beimischt.

Da der Ofen sehr viel Wärme ausstrahlt und eine etwa 1 m hohe Flamme nach oben emporsendet, so war er unter einem grossen Ventilationsschlot aufgestellt, der durch dicke Mauern von dem eigentlichen Beobachtungsraum abgeschlossen war. Dies war ein Keller, in dem die Temperatur andauernd sehr constant blieb, mochte der Ofen geheizt werden oder nicht.

§ 2. Prüfung der Constanz der Thermoelemente durch die Schmelzpunkte von Silber, Gold und Kupfer.

Die Constanz der Thermoelemente wurde durch Vergleichung einzelner Elemente unter einander und durch wiederholte Bestimmung von Schmelzpunkten verschiedener Metalle mehrfach geprüft. Es zeigte sich hierbei, dass man allgemein mit verschiedenen Thermoelementen eine Sicherheit von $\pm 5^{\circ}$ bei 1000° erreicht, mit einem einzelnen Element erreicht man freilich eine grössere relative Uebereinstimmung. Ferner haben wir gefunden, dass sich die Thermoelemente auch im Laufe mehrerer Jahre nicht ändern, mag man sie dabei häufig zu Temperaturmessung verwenden oder unbenutzt liegen lassen.

Wir haben im Laufe unserer Arbeit eine ganze Reihe verschiedenartiger Elemente benutzt, die durch häufigere Vergleichung aufeinander bezogen werden mussten. Es kommt dies daher, dass sich die Platinrhodiumlegirung nicht immer genau reproduciren lässt und wir infolge dessen bei späteren Lieferungen stets neue Platinrhodiumdrähte bekamen. Auch sind noch immer Abweichungen in dem thermoelectrischen Verhalten des chemisch reinsten Platins, das verschiedenen Lieferungen angehört, bemerkbar. Um nun nicht immer wieder bei jeder Lieferung andere Elemente versenden zu müssen, hat sich die Firma Heräus in Hanau auf unsere Veranlassung entschlossen, einen grossen Vorrath von Platin draht und Platinrhodiumdraht auf einmal anzufertigen. Dieser ganze Vorrath ist mit den an das Luftthermometer angeschlossenen Elementen der Reichsanstalt verglichen worden,

sodass die in nächster Zeit bezogenen Elemente keine grosse Abweichung von einander haben. Wir betrachten dies neue Element, weil es wohl grössere Verbreitung findet als die früheren, jetzt als Normalelement und haben darauf die Angaben aller anderen Elemente durch Vergleichung bezogen.

Die Temperaturmessung wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, indem die thermoelectrische Kraft der Thermolemente nach der Compensationsmethode bestimmt wurde. Alle benutzten Thermolemente sind häufig untereinander verglichen worden. Bei dieser Vergleichung wurden die heissen Löthstellen der Elemente durch Zusammenschweissen der einzelnen Drähte möglichst in einem Punkte vereinigt, wie dies auch schon früher beschrieben ist.

Die Temperaturangaben sind sämmtlich aus der Vergleichung unseres Elementes *A* mit dem Luftthermometer abgeleitet.¹⁾

Für die ganz hohen Temperaturen, wo die Platindrähte durch starke Zerstäubung leiden, und für Beobachtungen in der Wasserstoffatmosphäre, wo das Platin aus unten zu erwähnenden Gründen nicht recht am Platze ist, haben wir Thermolemente aus verschiedenen Platinrhodiumlegirungen (15—40 Proc. Rhodiumgehalt) benutzt. Wenn sich diese Elemente auch länger halten, so ist ihre geringe Empfindlichkeit gegenüber den Elementen mit Platindrähten doch ein grosser Nachtheil.

Besonders geeignet für die Untersuchung der Constanz von Thermolementen ist die Bestimmung von Schmelzpunkten, weil man hierbei über Temperaturen verfügt, die, soweit unsere Beobachtungen reichen, auch unter mannigfacher Abänderung der äusseren Bedingungen unverändert bleiben.

Von den äusseren Bedingungen, deren Einfluss auf die electromotorische Kraft der Thermolemente besonders in Frage kam, sind folgende untersucht worden: 1. Anwesenheit von Kohle, 2. Einwirkung der Gasocclusion und 3. Einfluss des Wasserstoffs.

Was zunächst die Kohle betrifft, so ist diese unter allen Umständen von den Thermolementen fern zu halten, da sie

1) Vgl. l. c. p. 127 u. 128.

sich mit den Drähten verbindet und die thermoelectrische Kraft verändert. Die folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte von Gold mit zwei Thermoelementen, die nur durch ein poröses Thonrohr vor einer leuchtenden Gasflamme geschützt und deshalb mit Kohle verunreinigt waren.

Schmelzpunkt des Goldes in	Mikrovolt	Temperatur
Element A, durch Kohle verunreinigt	10530	1080°
	10550	1082
	10570	1084
	10590	1089
Element H, durch Kohle verunreinigt	10050	1082
	10050	1082
	10050	1082
Element H, durch Glühen von Kohle befreit	9970	1074
	9960	1073
	9970	1074

Die Verunreinigung der Thermoelemente durch Kohle ist insofern weniger gefährlich, als man die Drähte durch Glühen in reiner Luft von der Kohle wieder befreien kann.

Um den Einfluss der Gase auf die Thermoelemente zu untersuchen, wurden die Schmelzpunkte mehrerer Metalle nach verschiedenen Methoden bestimmt. Zuerst wurde, wie bereits in unserer früheren Abhandlung angegeben ist, ein kurzes Drahtstück von dem Metall, dessen Schmelzpunkt zu bestimmen ist, mit den beiden Drähten des Thermoelementes zusammengeschmolzen, sodass es als Löthstelle dient. Die Unterbrechung des Thermostromes zeigt den Moment des Durchschmelzens an, und die gleichzeitig vorhandene thermoelectrische Kraft die Temperatur. Diese Methode kann in freier Luft nur für die nicht oxydirbaren Metalle benutzt werden, weil die Oxydation von electromotorischen Kräften chemischen Ursprungs begleitet ist, die sich über die thermoelectrischen Kraft lagern. Die Beobachtungsart lässt sich jedoch auch für oxydirbare Metalle anwenden, wenn die Schmelzung im Vacuum oder im Wasserstoff stattfindet. Zu diesem Zweck bringt man das Thermoelement, das durch ein Stück des zu schmelzenden Metalles zusammengelöthet ist, in eine von aussen glasierte Porzellanröhre, die quer durch den Ofen ragt und so lang ist, dass die

beiden Enden kalt bleiben. Diese werden mit luftdicht angesiegelten Glasstutzen versehen, durch deren Oeffnungen die Drähte des Thermoelementes luftdicht nach aussen führen. Ferner setzt sich an einen der Glasstutzen eine Leitung an, die aus einzelnen längeren Glasröhren besteht, welche durch Kundt'sche Glasfedern untereinander luftdicht verbunden sind. Diese Leitung verzweigt sich und führt zu der Quecksilberluftpumpe und dem Entwicklungsapparat des Wasserstoffs. Sollte die Porzellanröhre mit Wasserstoff gefüllt werden, so wurden vorher alle Leitungen und zu Anfang auch der Wasserstoffentwicklungsapparat luftleer gepumpt und der Wasserstoff ins Vacuum entwickelt. Diese Operation wurde mehrfach hintereinander ausgeführt und die ganze Leitung auf diese Weise oft mit Wasserstoff ausgespült, um alle Luft zu entfernen.

Nach dieser Methode kann man Schmelzpunkte im Mittel auf etwa 3—4° genau erhalten. Kleinere Unterschiede, die durch äussere Bedingungen veranlasst werden, sind hierdurch nicht zu entdecken. Ferner lassen sich die Einwirkungen auf die Metalle des Thermoelementes nicht von der möglicherweise auftretenden Veränderung des Schmelzpunktes selbst trennen. Deshalb wurde noch eine andere Methode benutzt.

Eine grössere Menge von dem Metall, dessen Schmelzpunkt bestimmt werden soll, wird in einem Tiegel geschmolzen; in die flüssige Masse wird ein unten geschlossenes, aussen glasirtes Porzellanrohr getaucht, in dem sich das Thermoelement befindet, und zwar liegt die Löthstelle auf dem Boden der Röhre. Die beiden Drähte des Thermoelementes werden hierbei durch eine Porzellancapillare von einander isolirt, wie es gewöhnlich auch sonst zu geschehen pflegte. Das Porzellanrohr mit dem Thermoelement ist in schräger Lage angeordnet, damit der heisse Luftstrom, der von der geschmolzenen Metallmasse aufsteigt, das offene Ende der Röhre nicht erwärmt (Fig. 2). Hier ist nämlich eine Glasröhre angekittet, die mit drei Ansätzen versehen ist; in die beiden ersten werden die Drähte des Thermoelementes mit Siegelack eingekittet, während der dritte die Verbindung mit der Luftpumpe und dem Wasserstoffapparat herstellt.

Wenn das Metall im Tiegel schmilzt oder erstarrt, so bleibt die Temperatur längere Zeit sehr constant, während sie

vorher oder nachher steigt oder sinkt. Diese constante Temperatur gibt den Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt. Die Methode ist relativ sehr genau, sodass man die Constanz der Temperatur bis auf Bruchtheile eines Grades messen kann; sie führt aber leicht zu Fehlern in der absoluten Bestimmung der Schmelztemperatur, wenn man die zu schmelzende Metallmenge nicht gross genug wählt, weil alsdann die Löthstelle nicht die Temperatur des Metallbades erreicht. Man erhält

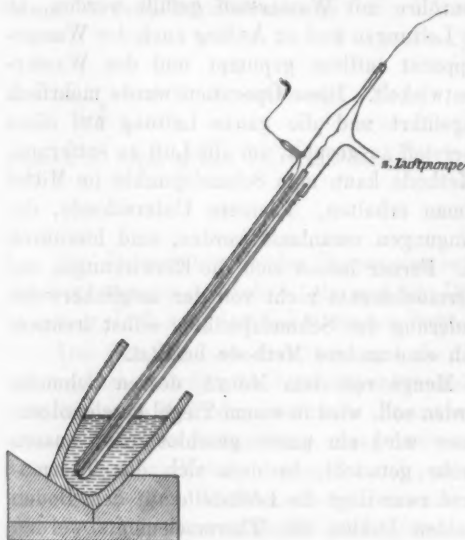


Fig. 2.

des, die auf diese Weise mit dem Thermoelement gemessen wurden, zeigten keine Veränderung, wenn sich abwechselnd Luft, Wasserstoff oder Vacuum (bis auf 1 mm Quecksilber) in der das Thermoelement umgebenden Röhre befand. Zahlreiche Versuche ergaben hier stets negative Resultate. *Die thermoelectrische Kraft wird durch die Anwesenheit dieser Gase nicht beeinflusst.* Wie wir später sehen werden, wird der Widerstand von Platindrähten unter der Einwirkung von Wasserstoff bei hohen Temperaturen stark geändert. In dieser Beziehung hat also das Thermoelement einen nicht zu unterschätzenden Vorzug vor dem Siemens'schen Widerstandspyrometer.

dann freilich, wenn die Heizung unter sonst gleichen Umständen wiederholt wird, auch sehr übereinstimmende Werthe, die jedoch erheblich unter der wahren Schmelztemperatur liegen können. Wir haben bei der Bestimmung des Kupferschmelzpunktes bis 6 kg Metall verwandt.

Die constanten Temperaturen eines Kupferba-

Da die Methode des Durchschmelzens bei Gold und Silber ebenfalls immer dieselben Werthe des Schmelzpunktes ergeben hat, mochte das zu schmelzende Metall nun von Luft oder Wasserstoff umgeben sein oder sich im Vacuum befinden, so folgt weiter, dass der Schmelzpunkt selbst innerhalb der Unsicherheit der Beobachtungen von der Anwesenheit jener Gase nicht beeinflusst wird.

Um die Constanz des Schmelzpunktes für Kupfer festzustellen, schlugen wir folgendes Verfahren ein. Eine Porzellan-kugel von etwa 600 ccm Inhalt mit einem 3 cm weiten Ansatzrohr von 100 cm Länge wurde über die Hälfte mit Kupferstücken angefüllt (Fig. 3). Um das Kupfer zu schmelzen, wurde die Kugel in den Ofen gelegt; das Ansatzrohr ragte wiederum in schräger Richtung heraus. In das schmelzende Kupfer wurde die unten geschlossene Porzellanröhre mit dem Thermoelement getaucht, die jetzt oben offen war und mit der Atmosphäre communicirte. Dagegen war das äussere Ansatzrohr der Kugel durch einen angekitteten Glasstutzen geschlossen, der sich so weit verengerte, dass die innere Porzellanröhre eben hindurchging und luftdicht eingekittet werden konnte.

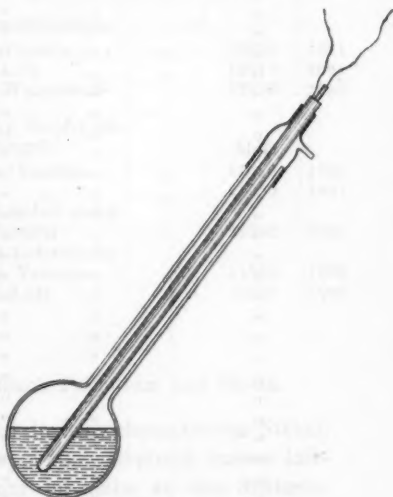


Fig. 3.

Ausserdem hatte der Glasstutzen noch einen Ansatz, der zu der Luftpumpe und dem Wasserstoffapparat führte. Es konnte sich auf diese Weise Luft, Wasserstoff oder Vacuum über dem schmelzenden Kupfer befinden, während das Thermoelement immer in Luft lag. Auch hier ergaben sich negative Resultate: der Schmelzpunkt zeigte sich unter allen erwähnten Bedingungen unverändert.

Die beobachteten Schmelzpunkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Elemente *H*, *ρ*, *σ*, *q* sind aus Platin und Platinrhodium (10 Proc.) zusammengesetzt, während die Legirung von Element *ξ* 15 Proc. Rhodium enthält.

Metall	Methode	Element	Schmelzpunkt	
			Mikrovolt	Grade
Silber	Durchschmelzen in Wasserstoff	σ	9875	970°
"	" " ac Vuum	φ	9461	965
"	" " Luft	"	9622	985
"	" " "	"	9562	978
"	" " "	"	9562	978
"	" " Vacuum	"	9461	965
"	" " "	"	9461	965
"	" " "	"	9600	982
"	" " Wasserstoff	"	9580	980
"	" " "	"	9600	982
"	" " Vacuum	"	9560	978
"	" " "	"	9520	975
"	" " Vacuum	φ	9830	967
"	" " Wasserstoff	"	9830	967
"	" " Luft	"	9830	967
"	" " Vacuum	"	9830	967
Gold	" " Luft	H	9970	1074
"	" " "	"	9960	1073
"	" " "	"	9970	1074
"	" " "	σ	11220	1070
"	" " Wasserstoff	"	11200	1068
"	" " "	"	11250	1073
"	" " Luft	φ	11310	1072
"	" " "	"	11350	1073
"	" " Vacuum	"	11310	1072
"	" " "	"	11270	1069
"	" " Luft	"	11290	1071
"	" " "	"	11310	1073
"	" " Luft	φ	10110	1073
"	" " "	"	10110	1073
"	" " Luft 1)	σ	12610	1075
"	" " 2)	"	12620	1076
"	" " Vacuum	"	12550	1069
"	" " Wasserstoff	"	12580	1072
"	" " Vacuum	"	12570	1071
"	" " Wasserstoff	"	12570	1071
Anderes Gold	" " Luft	H	9990	1076
"	" " "	"	9980	1075
"	" " "	"	9990	1076
"	" " "	"	9970	1074
"	" " "	"	9980	1075
Kupfer	" " Wasserstoff	σ	11450	1090
"	" " "	"	11450	1090
"	" " "	"	11460	1091
"	" " "	"	11480	1093
"	" " "	"	11480	1093
Anderes Kupfer	" " "	σ	12970	1086
"	" " Vacuum	"	13030	1091

1) Mittel aus 9 Versuchen.

2) Mittel aus 5 Versuchen.

Metall	Methode	Element	Schmelzpunkt	
			Mikrovolt	Grade
Anderes Kupfer	Durchschmelzen in Wasserstoff	3	13010	1089°
"	" " "	"	12850	1076
"	" " "	"	12850	1076
"	" " "	"	12870	1078
"	" " "	"	12910	1081
"	" " "	"	12890	1080
"	" " "	"	12910	1081
"	" " Vacuum	"	12910	1081
"	" " "	"	12950	1084
Schmelzung im Porzellankolben.				
"	Ueber dem Kupfer Vacuum	"	12910	1081
"	" " Luft	"	12910	1081
"	" " Wasserstoff	"	12900	1080
Schmelzung von 6 kg Kupfer im Heasischen Tiegel.				
"	Erstarrungspunkt im Vacuum	"	11370	1083
"	" " "	"	11350	1081
"	Einlassen v. Wasserst. ändert nichts	"	11350	1081
"	Schmelzpunkt im Vacuum	"	11350	1081
"	Einlassen v. Wasserst. ändert nichts	"	11365	1082
"	Erstarrungspunkt im Vacuum	"	11370	1083
"	" " in Luft	"	11370	1083

§ 3. Schmelzpunkte von Nickel, Palladium und Platin.

Für hohe Temperaturen sind die Schmelzpunkte von Nickel, Palladium und Platin gute Fixpunkte. Obgleich unsere luftthermometrischen Messungen nur bis nahe an den Schmelzpunkt des Nickels, nämlich bis 1450°, reichen und unsere Versuche, sie auf höhere Temperaturen auszudehnen, noch nicht abgeschlossen sind, so haben wir doch vorläufig diese Schmelzpunkte, die mit dem Thermoelement bestimmt wurden, durch Extrapolation an die Luftthermometerscale angeschlossen. Um die Unsicherheit dieser Extrapolation zu vermindern, haben wir die thermoelectrische Kraft eines solchen Elementes, das fast linear mit der Temperatur zunimmt, weiter linear verlängert und die hierdurch gewonnenen Zahlen mit denen verglichen, die aus der Extrapolation unseres gewöhnlich benutzten Normalelementes *N* und aus der Extrapolation des Widerstandes von reinem Platin und Rhodium gewonnen waren.

Da wir hierbei eine Uebereinstimmung bis auf 10° erhielten und die Extrapolation sich auf ein Intervall von 300° beschränkt, während das beobachtete Intervall 1500° beträgt, so halten wir diese Zahlen für genügend zuverlässig.

Nickel wurde mit Hilfe des oben beschriebenen Gasofens in einem Tiegel aus gebrannter Magnesia geschmolzen. Das zu schmelzende Metall war als chemisch rein theils von Trommsdorff, theils von Schuchardt bezogen. Das Thermoelement befand sich in einer Porzellanröhre, die in das Nickelbad eintauchte. Die Heizung ging so langsam vor sich, dass die Temperatur während des Schmelzens oder Erstarrens etwa 15 Minuten lang constant blieb. Man muss sich bei diesen Versuchen versehen, dass das Porzellan nicht mit der Magnesia in Berührung kommt, weil sich alsdann ein leicht schmelzbarer Fluss bildet.

Das benutzte Thermoelement *C* besteht aus Platin und Platinrhodium mit 10 Proc. Rhodiumgehalt. Die einzelnen Schmelzpunktsbestimmungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Element <i>C</i> in Mikrovolt	Temperatur	
15 450	1485°	Nickel von Trommsdorff
15 410	1481	
15 370	1477	Nickel von Schuchardt
15 480	1488	

Der Schmelzpunkt des *Palladiums*, das theils von Heräus, theils von Trommsdorff bezogen war, wurde nach der Methode des Durchschmelzens im Deville'schen Ofen bestimmt. Porzellanröhren kann man in diesem Falle nicht mehr verwenden, da das Porzellan bei dieser Temperatur schon vollständig flüssig ist. Es wurde deshalb quer durch den Ofen ein Rohr aus der weiter unten beschriebenen, schwer schmelzbaren Thonmasse gelegt, dass aussen glasirt war, damit die Heizgase nicht eindringen konnten. Die sonstige Anordnung war gerade so, wie bei den oben erwähnten Schmelzversuchen, sodass die Schmelzversuche in Luft oder Wasserstoff vorgenommen werden konnten. Vacuum liess sich in diesem Falle nicht in der Röhre herstellen, da sie hierbei durch den äusseren Luftdruck zusammengedrückt wurde. Bei Porzellanröhren tritt diese Erscheinung schon bei 1350° und zuweilen noch tiefer auf.

Zunächst wurden Bestimmungen des Schmelzpunktes ausgeführt, wenn die Thonröhre mit Luft angefüllt war. Es wurde hierbei eine gute Uebereinstimmung erzielt. Dagegen lag der Schmelzpunkt tiefer und die einzelnen Versuche ergaben oft nur eine mangelhafte Uebereinstimmung, wenn Wasserstoff in die Röhre geleitet wurde. Als die durchzuschmelzenden Palladiumdrähte dicker (etwa 0,6 mm Durchmesser) gewählt wurden und die Heizung schneller geschah, bekamen wir auch in Wasserstoff regelmässiger Resultate, die mit den Schmelzwerten in Luft übereinstimmten.

Um diese Erscheinung zu erklären, erhitzen wir mehrere zusammengedrehte Palladiumdrähte 4 Stunden lang in einer Röhre auf 1300° in Wasserstoffatmosphäre. Nach dem Abkühlen zeigte sich das Metall vollständig krystallinisch und theilweise geschmolzen. Eine qualitative Analyse, die Hr. Prof. Mylius so freundlich war auszuführen, ergab einen Gehalt an Silicium. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist also wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich durch die dauernde reducirende Wirkung des Wasserstoffs Palladiumsilicium bildet, indem die Kieselsäure der Thon- oder Porzellanröhren zersetzt wird.

Eine ähnliche Wirkung des Wasserstoffs auf Platin in Gegenwart von Kieselsäure hatten wir ebenfalls öfter Gelegenheit zu beobachten. Einmal wurde der Platindraht der Thermoelemente, die wir bei der Schmelzpunktsbestimmung des Palladiums im Wasserstoff benutzten, sofort brüchig, und es war sehr schwierig, nachher das Palladiumdrahtstück an die Drähte des Elementes im Knallgasgebläse anzuschmelzen. Ferner schmolz uns in einem Luftthermometergefäss, das mit Wasserstoff gefüllt war, das Thermoelement in der ganzen Länge des Gefässes schon bei einer Temperatur von 1650° . Bei den noch näher zu beschreibenden Versuchen in einem Wassergasofen der Firma Julius Pintsch in Fürstenwalde trat derselbe Fall auf, als der Ofen mit überschüssigem Wassergas geheizt wurde.

Da die Drähte aus Platinrhodium weniger von dem Wasserstoff beeinflusst werden, haben wir nachher die Palladiumschmelzungen mit dem Element G angestellt, dessen einer Draht aus Platinrhodium von 15 Proc. Rhodiumgehalt, der

andere aus Platinrhodium von 40 Proc. Rhodiumgehalt bestand, während anfangs das Element φ (Platin gegen 10 Proc. Platinrhodium) benutzt war.

Schmelzpunkt von Palladium.

	Element	Schmelzpunkt	
		Mikrovolt	Grade
In Luft	φ	16640	1587*
" "	"	16780	1597
" "	"	16720	1598
" "	"	16620	1585
In Wasserstoff	ϵ	3280	1530
" "	"	3299	1531
" "	"	3294	1530
" "	"	3527	1558
" "	"	3506	1556
" "	"	3490	1554
In Luft	"	3764	1583
" "	"	3760	1562
" "	"	3785	1585
In Wasserstoff bei schneller Heizung und dickerem Palladiumdraht	"	3768	1584
In Wasserstoff bei schneller Heizung und dickerem Palladiumdraht	"	3775	1584

Der Schmelzpunkt des *Platins* wurde zunächst nach der Tiegelmethode in folgender Weise zu bestimmen gesucht. Eine Platinmenge von 200 g befand sich in einem Tiegel aus gebrannter Magnesia¹⁾, auf dessen Boden die Löthstelle des Thermoelementes angebracht und von dem zu schmelzenden Platin durch eine dünne Schicht Magnesia isolirt war. Hierauf wurde das Platin mit einem Knallgasgebläse, das von oben in den Tiegel reichte, geschmolzen und beobachtet, wann die Constanz der Temperatur eintrat. Die Resultate ergaben unter sich anfangs Uebereinstimmung, änderten sich aber mit der Dicke der isolirenden Magnesiumschicht. Es liess sich nicht erreichen, dass das Thermoelement die Temperatur des unmittelbar über ihm fließenden Platins annahm, weil die Magnesia die Wärme zu schlecht leitet.

Es wurde deshalb die Methode des Durchschmelzens ge-

1) Die Magnesiatiegel sind in der Porzellanmanufactur von Hrn. Marquardt hergestellt worden und haben sich für Temperaturen, die noch über Platinschmelze hinaus liegen, sehr gut bewährt.

wählt. Auf die Eisenplatte des geschlossenen Deville'schen Ofens wurde ein Magnesiatiegel umgekehrt gestellt, und zwar in solcher Höhe, dass seine Bodenfläche gerade in der heissesten Zone des Ofens lag (Fig. 4). Die Drähte eines Thermoelementes, das aus zwei verschiedenen Rhodiumlegierungen bestand, wurden durch ein kurzes Stück reinen Platindrahtes verbunden, und zwar durch Zusammenschmelzen in der Knallgasflamme. Das kurze Ende des durchzuschmelzenden Platindrahtes wurde auf den Boden des Magnesiatiegels gelegt und durch einen Deckel aus Magnesia gegen die Kohlen und directen Flammen des Ofens geschützt. Die Drähte des Thermoelementes gingen durch den Tiegelboden und die Eisenplatte in den Windkessel, von da nach aussen. Bei dieser Anordnung gelang es ohne Schwierigkeit, das Platin zu schmelzen.

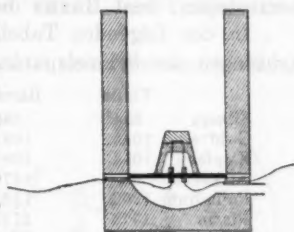


Fig. 4.

Das hierbei benutzte Thermoelement p bestand aus Platinrhodiumdrähten von 20 und 40 Proc. Rhodiumgehalt; die thermoelectrische Kraft dieses Elementes ändert sich proportional der Temperatur. Es gilt hierfür die Formel

$$p = -3620 + 5,40 t^0 \text{ (Mikrovolt).}$$

Fünf Bestimmungen des Platinschmelzpunktes ergaben für p die Werthe

5960 Mikrovolt
6040
6000
5940
6040

Im Mittel 5996 Mikrovolt = 1780° .

Zur Controlle wurden mit demselben Element Bestimmungen des Gold- und Palladiumschmelzpunktes angeführt. Für den Schmelzpunkt des Goldes ergab sich

$$p = 2200 \text{ Mikrovolt} = 1078^{\circ}$$

und für den Schmelzpunkt des Palladiums

$p = 4910$ Mikrovolt
 $= 4930$

Im Mittel $p = 4920$ Mikrovolt = 1581° .

Neuere absolute Schmelzpunktsbestimmungen sind von Violle¹⁾ und Barus ausgeführt. Der erstere gebraucht eine calorimetrische Methode und extrapolirt die spezifische Wärme des Platins von 1200° an aufwärts.

Barus benutzt Thermoelemente, namentlich Platiniridium, bringt das Element aber nicht ins Innere des Luftgefässes, sondern ausserhalb desselben an. Seine Messungen erstrecken sich bis 1050°. Die höheren Schmelzpunkte sind extrapolirt. Bei gewöhnlichen Heizmethoden erhält man auf diese Weise aber sehr verschiedene Temperaturen im Innern und ausserhalb des Gefässes. Um eine bessere Gleichmässigkeit der Temperatur herzustellen, lässt Barus die Muffel des Ofens rotiren.

In der folgenden Tabelle stellen wir die neueren Beobachtungen der Schmelzpunkte zusammen.

	Violle	Barus ²⁾	Barus ³⁾	Holborn und Wien
Silber	954°	986°	985°	971°
Gold	1045	1091	1093	1072
Kupfer	1054	1096	1097	1082
Nickel	—	1476	1517	1484
Palladium	1500	1585	1648	1587
Platin	1775	1757	1855	1780

§ 4. Methode zur Messung kleiner Widerstände in hohen Temperaturen.

Die Messung der Widerstandsänderung mehrerer Platinmetalle mit der Temperatur und unter dem Einfluss von Wasserstoff, die unten näher besprochen wird, geschah nach folgender Methode. Es wurde der Widerstand eines etwa 12 cm langen Drahtstückes von 0,3 bis 1,0 mm Durchmesser bestimmt, und zwar durch eine Spannungsmessung. Wir haben von einem grösseren Widerstande, der auf eine Porzellan- oder Thonrolle hätte aufgewickelt werden müssen, abgesehen, da in diesem Falle ein ziemlich grosser Nebenschluss durch die schlechte Isolirung der Rolle bei hohen Temperaturen zwischen den dicht nebeneinanderliegenden Drahtwindungen entstehen kann. Es wurde deshalb ein gerader Draht gewählt, bei dem diese Fehlerquelle möglichst gering wird. Dieser

1) Violle, Compt. rend. 89. 1879.

2) Barus, Phil. Mag. (5) 34. p. 1. 1892.

3) Barus, Am. Journ. (3) 48. p. 332. 1894.

4) Barus, Messung hoher Temperaturen p. 88. Leipzig, 1892.

Draht durfte aber die angegebene Länge nicht überschreiten, weil er sonst nicht mehr gleichmässig in unseren Oefen erwärmt werden konnte. Bei der Messung eines so kleinen Widerstandes musste natürlich besonderes Gewicht darauf gelegt werden, dass der Widerstand der Zuleitungen nicht eingeht, die in unserem Falle mitten in den Ofen reichen mussten, also ziemlich lang waren und ausserdem bei der Heizung ihren Widerstand erheblich änderten. Es wurde deshalb folgende Anordnung gewählt, die ausserdem den Vortheil gewährte, dass die Widerstandsmessung auf eine ähnliche Spannungsmessung zurückgeführt wurde, wie sie zur Messung der thermoelectrischen Kraft und damit zur Temperaturbestimmung des Drahtes diente.

Zwei Stromkreise mit den constanten electromotorischen Kräften E und E_1 und den Stromstärken i und i_1 sind durch zwei Brückendrähte α und β miteinander verbunden (Fig. 5). Wenn das in β eingeschaltete Galvanometer G keinen Strom anzeigt, so ist auch α stromlos. In diesem Falle beeinflussen sich die beiden Stromkreise gar nicht. Es lässt sich diese Bedingung bei einem

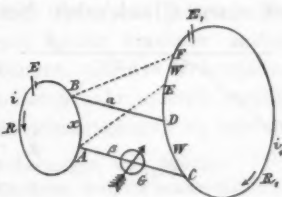


Fig. 5.

gegebenen Werthe von $CD = W$ immer durch Aenderung des Widerstandes x und passende Schaltung von E und E_1 erreichen. Es mögen nun die Brückendrähte von A nach E und B nach F verlaufen und der Widerstand AB so abgeglichen werden, dass das Galvanometer stromlos ist. In diesem Falle soll die Stromstärke des ersten Kreises mit i' und der Widerstand AB mit x' bezeichnet werden, die des zweiten bleibt offenbar ungeändert gleich i_1 . Alsdann ist, wenn der Widerstand CD mit \mathfrak{B} bezeichnet wird:

$$xi = Wi_1 \quad \text{und} \quad x'i' = \mathfrak{B}i_1.$$

$$\frac{i}{i'} = \frac{W}{\mathfrak{B}} \frac{x'}{x} = \frac{R+x'}{R+x}$$

$$W = \frac{x}{x'} \frac{R+x'}{R+x} \mathfrak{B}.$$

\mathfrak{B} ist ein constanter Vergleichswiderstand, der nahe gleich W , dem Widerstande des heissen Drahtstückes, gewählt wurde. R war = 5000 Ohm, R_1 = etwa 20 Ohm. Bei E_1 waren zwei Accumulatoren hintereinander geschaltet, bei E einer.

Diese Methode ist zur Messung kleiner Widerstände überhaupt sehr geeignet. Die einzige Voraussetzung, dass die beiden electromotorischen Kräfte E und E_1 während der Messung constant bleiben, lässt sich mit Accumulatoren leicht erreichen. Die Stromstärke i_1 muss im Vergleich zu i gross sein, damit das Potentialgefälle von W und \mathfrak{B} von derselben Grössenordnung ist, wie das von x , da x der genauen Messung wegen verhältnissmässig gross gewählt wird. In unserem Falle diente nun der Stromkreis mit der electromotorischen Kraft E gleichzeitig dazu, die thermoelectrische Kraft zu compensiren. Für diesen Zweck wurde die Spannung des Accumulators täglich mit einem Clark'schen Normalelement verglichen.

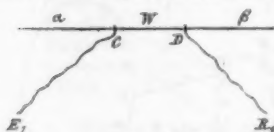


Fig. 6.

Die Anordnung war nun in solcher Weise getroffen, dass, wenn z. B. die Widerstandsänderung von Platin gemessen werden sollte, ein Draht aus reinem Platin von 1 m Länge in einem Rohr lag, das

quer durch den Ofen reichte. Die Enden des Platindrahtes waren an Kupferleitungen gelöthet; die Löthstellen selbst wurden stets auf 0° gehalten. In der Mitte des Drahtes waren Abzweigungen aus Platinrhodiumdraht mit 10 Proc. Rhodiumgehalt angeschweisst, die etwa ein 12 cm langes Stück von Platindraht zwischen sich liessen (Fig. 6). Ausserhalb des Ofens waren diese Abzweigungen gleichfalls an Kupferdrähte gelöthet; die Löthstellen waren auch stets auf 0° . Dies hatte einmal den Zweck, dass bei der Widerstandsmessung, ausser den zu vernachlässigenden Thomsonströmen, in dem Stromkreis $\alpha x \beta W$ keine störenden thermoelectrischen Kräfte auftreten konnten; sodann war es nöthig, weil dieselben Platin- und Platinrhodiumdrähte gleichzeitig als Thermoelemente benutzt und bei der Bestimmung der thermoelectrischen Kraft die kalte Löthstelle immer auf 0° gehalten wurde. Die Platindrähte bildeten nämlich die Brücken-zweige α und β , während die Platinrhodiumdrähte in den Stromkreis eingefügt waren. Die thermoelectrischen Kräfte,

die in diesem Stromkreise infolge von ungleicher Heizung der Stellen *C* und *D* möglicherweise auftreten können, addiren sich zu der electromotorischen Kraft E_1 , deren Werth nicht in die Messung eingeht.

Die Widerstandsmessung wurde jedesmal erst dann vorgenommen, wenn die Heizung des Ofens stationär geworden war und wir uns durch die Messung der Temperatur an den beiden Enden des Widerstandes überzeugt hatten, dass diese annähernd gleich heiss waren. Das Mittel aus den beiden Endtemperaturen galt als Temperatur des ganzen Drahtes. Bei der eigentlichen Widerstandsmessung wurde folgende Reihenfolge beobachtet: zuerst nochmals Temperatur, darauf der variable Widerstand W , der constante Widerstand \mathfrak{B} , dann wieder der Widerstand W und zum Schlusse Temperatur. Aus diesen Zahlen wurden die entsprechenden Mittelwerthe gebildet, die dann alle für denselben Zeitpunkt gelten. Die Messungen wurden möglichst schnell hinter einander ausgeführt. Auf die betreffenden Schaltungen, die das Uebergehen von der einen Messung zu der anderen sehr schnell ermöglichen, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden.

§ 5. Dauernde Widerstandsänderungen von Platin- und Palladiumdrähten unter dem Einfluss von Wasserstoff und Kieselsäure.

Die Widerstandsmessungen von Platindrähten lassen sich bei hohen Temperaturen nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln anstellen, denn sonst erhält man nach jeder Heizung unregelmässige und dauernde Widerstandsänderungen des Platindrahts, die jede Gesetzmässigkeit ausschliessen. Einmal dürfen die Drähte nicht zu dünn sein, wenn man sie über 1200° erhitzt, da sonst zuviel Metall durch Verdampfung verloren geht und der Widerstand so stark zunimmt, dass auch eine andauernde Controlle, die man nach jeder Heizung im kalten Zustande vornehmen kann, keinen Nutzen mehr gewährt. Sodann ist aber besonders darauf zu achten, dass der zu messende Widerstand mit den Heizgasen nicht in Berührung kommt. Besonders ist es der Wasserstoff, der in Gegenwart von kieselsäurehaltigen Substanzen dauernde Widerstandsänderung des Platins, namentlich bei Temperaturen von 850° aufwärts, hervorruft.

In Anbetracht der Wichtigkeit, die diese Erscheinung für die Benutzung des Siemens'schen Widerstands-pyrometers besitzt, haben wir das Verhalten von Platinwiderständen in der Wasserstoffatmosphäre bei solchen Temperaturen näher untersucht.

Die benutzten Platinwiderstände waren Drähte von etwa 16 cm Länge und etwa 0,03 cm Durchmesser und lagen in einem Porzellanrohr, das nur von aussen glasirt war. Die Heizung geschah für Temperaturen bis 1250° im Gasofen, für höhere Temperaturen im Deville'schen Ofen. Die Widerstands- und Temperaturmessungen wurden nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt. Es kam uns bei dieser Untersuchung besonders auf die dauernde Widerstandsänderung an, die nach jeder Heizung eingetreten war. Deshalb wurde der Widerstand des Platindrahts stets nach vollständigem Erkalten des Ofens bei Zimmertemperatur gemessen. Für den vorliegenden Zweck genügte diese Methode vollkommen, da die zu beobachtenden Wirkungen sehr gross waren. Hätte man die Widerstandsmessungen genauer anstellen wollen, so wäre offenbar das Eintauchen in ein Flüssigkeitsbad nicht zu umgehen gewesen. Dann hätte der Platindraht aber jedesmal aus dem Porzellanrohr entfernt werden müssen, und bei dieser Operation wären Widerstandsänderungen infolge von Biegungen und Torsionen des Drahtes nicht zu vermeiden gewesen.

Den Wasserstoff, mit dem die Porzellanröhre bei diesen Versuchen mit Hilfe der schon oben beschriebenen Einrichtungen gefüllt wurde, stellten wir anfangs mit Zink und Salzsäure her. Um aber dem Einwande zu begegnen, dass die Widerstandsänderungen, die das Platin in der Wasserstoffatmosphäre erfährt, möglicherweise durch Verunreinigungen des Zinks und der Salzsäure bedingt seien, haben wir später nur electrolytisch gewonnenen Wasserstoff benutzt. Die Erscheinungen haben dadurch aber keine Veränderung erlitten. Bemerkt sei nur noch, dass der Wasserstoff vor dem Eintritt in die Porzellanröhre durch Ueberleiten über Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet wurde.

Die folgenden drei Tabellen, die das Verhalten von drei verschiedenen Platindrähten angeben, veranschaulichen die Resultate dieser Untersuchungen.

Zuerst
Zwein
Zwein
In W
In V
Darat

Darat

In W

Ausg
In L
In L
In L
In W
In W

Anfa
Mehr
In W
In W

in ei
hitz
Stüc

dräh
dem
stoff
gest
wir
glüh
Gla
Wa
mä

in
der
ein
nah
Wi
Die

1. Platindraht α .

	Widerstand bei 15°
Zuerst ausgeglüht	0,239 Ohm
Zweimal in Luft bis 1100° erhitzt	0,238
Zweimal in Vacuum bis 1200° erhitzt	0,240
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,262
In Vacuum bis 1200° erhitzt	0,253
Darauf abwechselnd in Luft, Vacuum und Wasserstoff bis 850° erhitzt	0,254
Darauf abwechselnd in Luft, Vacuum und Wasserstoff bis 400° erhitzt	0,257
In Wasserstoff erhitzt und abgekühlt	0,266

2. Platindraht λ .

Ausgeglüht	0,183
In Luft erhitzt bis 1250°	0,182
In Luft erhitzt bis 1250°	0,182
In Luft erhitzt bis 1200°	0,182
In Wasserstoff erhitzt bis 1250°	0,188
In Wasserstoff erhitzt bis 1250°	0,198

3. Platindraht μ .

Anfänge	0,247
Mehrere Tage bei Zimmertemperatur in Wasserstoff	0,246
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,251
In Wasserstoff bis 1200° erhitzt	0,255

Als der Platindraht λ nachträglich im Deville'schen Ofen in einer mit Wasserstoff angefüllten Thonröhre bis auf 1550° erhitzt wurde, war er nach dem Erkalten vollständig in kleine Stücke zerbrochen.

Die Ansicht, dass diese Widerstandsänderungen von Platindrähten durch die Bildung von Platinsilicium entstehen, indem die Kieselsäure der Porzellanröhren durch den Wasserstoff in hohen Temperaturen reducirt wird, ist auch dadurch gestützt, dass wir solche Aenderungen nicht beobachteten, als wir Platindrähte in der Wasserstoffatmosphäre electricisch glühten. Die Drähte waren bei diesen Versuchen frei in Glasröhren ausgespannt, die so weit waren, dass sich die Wandungen selbst bei der hellsten Gluth der Drähte nur mässig erwärmten.

Auch bei Palladium ist die Einwirkung des Wasserstoffs in hoher Temperatur bei Gegenwart von Kieselsäure besonders auffallend. Es legen sich hier zwei Erscheinungen übereinander. Einmal die schon von Graham entdeckte Aufnahme von Wasserstoff im kalten Zustande, infolge deren der Widerstand von Palladiumdrähten bis 60 Proc. wachsen kann. Diese Aenderung kann durch Entwicklung von Sauerstoff in

der electrolytischen Zelle leicht wieder rückgängig gemacht werden. Sodann erfolgt auch eine dauernde Zunahme des Palladiumwiderstandes in hoher Temperatur, wenn die Drähte in durch Wasserstoff gefüllten Thonröhren oder Porzellan-gefässen erhitzt werden. Diese Zunahme ist nicht wieder rückgängig zu machen und erklärt sich aus der Bildung von Palladiumsilicium. Sie hängt sehr von der Zeit ab, und man kann durch längeres Erhitzen in Wasserstoff auf 1500° bewirken, dass einzelne Stellen des Palladiumdrahtes durchschmelzen, während andere eine ganz krystallinische Structur annehmen. Das so gebildete Palladiumsilicium ist übrigens auch noch im Stande, beträchtliche Mengen von Wasserstoff im kalten Zustande aufzunehmen und dadurch eine weitere Vergrößerung seines Widerstandes zu erleiden. Die Aenderungen des Schmelzpunktes durch die Bildung von Palladiumsilicium und Platinsilicium sind oben erwähnt.

	Widerstand in Ohm		Mittlerer Temperatur- coeff. zwisch. 0° und 100°
	bei 0°	bei 100°	
Platindraht II, hart gezogen	0,1105	0,1525	0,980
Platindraht II, mehrfach bis 1200° in Luft geglüht	0,1126	0,1552	0,978
Platindraht I, mehrfach in Luft bis 1600° geglüht und durch die Ofengase ver- unreinigt	0,09550	0,04697	0,909
Platindraht ω , mehrfach in Wasserstoff bis 1200° geglüht	0,2605	0,3465	0,930
Platindraht μ , kürzere Zeit in Wasserstoff bis 1200° geglüht	0,2289	0,3117	0,962
Rhodiumdraht, hart	0,02591	0,0386	0,297
Rhodiumdraht, mehrfach geglüht bis 1700°	0,01649	0,1995	0,219
Palladiumdraht, hart	0,1090	9,1435	0,316
Derselbe Draht, kalt mit H gesättigt ¹⁾	0,1682	0,1991	
	0,1618	—	0,291
Palladiumdraht, in H bis 1500° geglüht	0,02476	0,03508	0,415
Derselbe Draht, kalt mit H beladen	0,02698	0,03790	0,405
Iridiumdraht, hart und spröde ²⁾	0,00787	0,01079	0,371

Bei den soeben beschriebenen Erscheinungen ändert sich aber nicht allein der absolute Betrag des Widerstandes, sondern auch der Temperaturcoefficient. Wir haben für verschiedene Drähte, die in Luft oder Wasserstoff geglüht waren,

1) Der Draht gibt bei der Erhitzung auf 100° schon H ab.

2) Der Draht aus reinem Iridium stammt von Heräus.

die mittleren Temperaturcoefficienten zwischen 0° und 100° bestimmt. Die Resultate dieser Versuche sind in der vorhergehenden Tabelle enthalten.

§ 6. Widerstandsänderung von reinem Platin und Rhodium mit der Temperatur.

Nach den beschriebenen Methoden und unter Vermeidung der schädlichen Einwirkung des Wasserstoffs wurden die Widerstände von Platin- und Rhodiumdrähten erst kalt gemessen, dann bei 100° . Zwischen 220° und 400° wurden Salpeterbäder benutzt, für höhere Temperaturen bis 1200° verwendeten wir den schon früher beschriebenen Gasofen, durch den ein aussen glasiertes Porzellanrohr quer hindurchgelegt war; die Drähte wurden durch besondere Porzellancapillaren von einander isolirt. In den höchsten Temperaturen endlich benutzten wir den Deville'schen Ofen, durch den ein aussen glasiertes Rohr von schwerschmelzbarer Masse gelegt war. Die Drähte wurden durch Capillarröhren aus derselben Masse von einander isolirt.

Beim ersten Ausglühen änderten das Platin und das Rhodium ihren Widerstand und ihren linearen Temperaturcoefficienten α zwischen 0° und 100° . Die Messungen beziehen sich daher alle auf den ausgeglühten Widerstand.

In Tabelle I ist der zunächst im Deville'schen Ofen gemessene Widerstand I nach den bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen enthalten. Man sieht daraus, wie empfindlich der Platinwiderstand gegen Verunreinigungen ist. Das Schutzrohr war am Schlusse der Beobachtungen im Deville'schen Ofen gesprungen und die Drähte den Ofengasen ausgesetzt gewesen. Infolge davon war der Temperaturcoefficient α von 0,00381 auf 0,00310 heruntergegangen und der ganze Verlauf des Widerstandes bei höherer Temperatur ein anderer, wie die darauffolgenden Beobachtungen im Gasofen zeigen.

In Tabelle II sind die mit einem neuen Widerstand II aus reinem Platin gemachten Beobachtungen enthalten.

In Fig. 7 ist der Verlauf dieser verschiedenen Widerstände in ausgeglichenen Curven gezeichnet. Die ausgezogene Linie bezieht sich auf das reine Platin. Bei 1000° stimmen

die Widerstände I und II überein, fangen aber schon über 1000° an etwas abzuweichen. Die punktirte Linie gehört zum Widerstand II. Es zeigen also auch ganz reine Platinwiderstände keine genaue übereinstimmende Abhängigkeit von der Temperatur und ebenso wenig lässt sich aus dem Verhalten bei niedriger Temperatur auf die Werthe bei hoher Temperatur mit Sicherheit schliessen. Bei sehr hoher Temperatur wird die Abhängigkeit des Widerstandes mehr und mehr

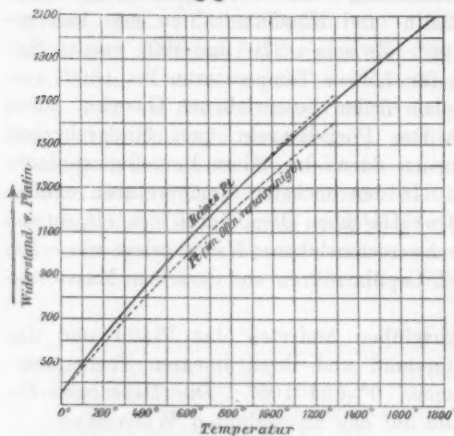


Fig. 7.

die Compensation ausgeführt wurde.

In Fig. 8 ist der Widerstand von geglühtem Rhodium gezeichnet. Die Curve unterscheidet sich sehr erheblich von der für Platin gefundenen. Sie hat anfangs entgegengesetzte Krümmung und später einen Wendepunkt. Besonders auffallend ist der Unterschied des Temperaturcoefficienten α von geglühtem und ungeglühtem Rhodium.

Es zeigt sich bei diesen Metallen, dass der Temperaturcoefficient nicht nur von der Reinheit, sondern auch von dem

1) Der Rhodiumdraht stammte ebenso wie alle anderen Platinmetalle aus der Platinschmelze von W. C. Heräus in Hanau. Diese Firma hat unter Ueberwindung grosser Schwierigkeiten diesen Draht von 1 m Länge und etwa 1 mm Durchmesser (aber nicht ganz kreisförmigem Querschnitt) hergestellt, was früher noch nicht gelungen war, da die Sprödigkeit des reinen Rhodiums der technischen Bearbeitung grosse Hindernisse entgegenstellt.

geradlinig und deshalb wird eine Extrapolation dort grössere Wahrscheinlichkeit bieten als in den tieferen Temperaturen.

Tabelle III enthält die Mittelwerthe der mit Rhodium¹⁾ gemachten Beobachtungen. Sie kann gleichzeitig als Beispiel für den Gang der wirklich gemessenen Widerstände x dienen, durch welche

Härtezustande abhängt, in der Weise, dass das ausgeglühte, also weichere Metall einen kleineren Temperaturcoefficienten erhält.

Für die Abhängigkeit des Widerstandes von reinem Platin von der Temperatur ist von Callendar und Griffith¹⁾ eine empirische Formel aufgestellt worden, deren Constanten durch die Werthe des Widerstandes bei 0°, 100°, 444° (Siedepunkt des Schwefels) bestimmt sind. Mit Hülfe dieser Formel werden die höheren Temperaturen extrapoliert. Ist R_0 der Widerstand bei 0°, R_1 bei 100°, R bei der Temperatur ϑ und setzt man

$$\vartheta_p = \frac{R - R_0}{R_1 - R_0} 100 = \frac{R - R_0}{R_0 \alpha},$$

so ist

$$\vartheta - \vartheta_p = \frac{\vartheta}{100} \left(\frac{\vartheta}{100} - 1 \right) \delta,$$

wo die Constante δ durch den Werth von R bei 444° bestimmt wird.

Mit dieser Formel haben Heycock und Neville²⁾ eine Anzahl von Schmelzpunkten bestimmt, die sich in guter Uebereinstimmung mit unseren Werthen befinden.

Die von uns gemachten Beobachtungen über die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur lassen sich durch diese Formel nur ungenügend darstellen. Nach der Callendar'schen Formel berechnet sich eine Curve stärkerer Krümmung als unsere Beobachtungen ergaben.

Dass die Extrapolation von niedriger Temperatur auf weitabliegende Werthe bei hoher unsicher ist, folgt schon daraus, dass zwei verschiedene Drähte von reinem Platin Curven ergeben, die erst bei höherer Temperatur sich voneinander abzweigen.

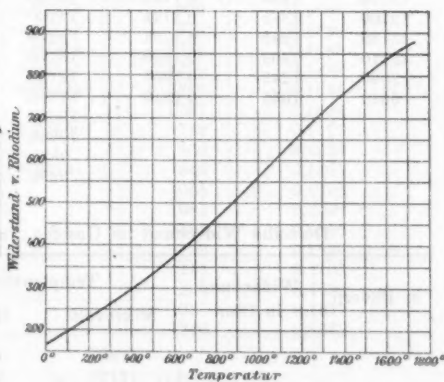


Fig. 8.

1) Callendar u. Griffith, Phil. Trans. 1891. p. 43–72.

2) Heycock u. Neville, Journ. Chem. Soc. Febr. 1895.

Tabelle I.

Platinwiderstand I im Deville'schen Ofen. $\alpha = 0,00381$.

Temperatur		Widerstand in Ohm	Temperatur		Widerstand in Ohm
Mikrovolt	Grade		Mikrovolt	Grade	
	0°	0,0355			
11400	1193	0,1595	12020	1247°	0,1651
12740	1307	0,1699	13000	1328	0,1720
12960	1325	0,1712	13470	1368	0,1750
14420	1446	0,1827	13850	1399	0,1780
15200	1513	0,1877	13720	1387	0,1782
15630	1553	0,1910	14290	1436	0,1821
16000	1578	0,1933	15590	1550	0,1908
15680	1545	0,1905	16120	1595	0,1946
14710	1475	0,1852	16370	1610	0,1962
14170	1425	0,1804	14840	1485	0,1856
13790	1395	0,1787	14550	1457	0,1835
13700	1385	0,1771	14160	1425	0,1802
13130	1343	0,1731	13210	1346	0,1732
12710	1303	0,1699	13110	1338	0,1729
12020	1245	0,1657	12120	1255	0,1645
9640	1045	0,1510	11710	1221	0,1641
			10800	1144	0,1574
			10530	1122	0,1556
			9550	1040	0,1487
			9290	1018	0,1465
				0	0,0356

Derselbe Widerstand im Gasofen. $\alpha = 0,003096$.

in Bädern	Widerstand in Ohm	Temperatur		Widerstand in Ohm
		Mikrovolt	Grade	
		11860	1230°	0,1558
		12170	1255	0,1563
0°	0,03550	12100	1252	0,1585
18	0,03744	12200	1263	0,1573
100	0,04697	11870	1235	0,1553
224	0,06047	11300	1185	0,1511
245	0,06297	10410	1110	0,1458
261	0,06571	9979	1075	0,1427
296	0,06882	9637	1045	0,1408
307	0,07001	8645	961	0,1326
355	0,07487	8252	920	0,1299
385	0,07835	7935	892	0,1271
383	0,07803	7546	857	0,1240
346	0,07398	7099	815	0,1203
		6681	772	0,1164
		6161	720	0,1111
		5505	657	0,1062
		5087	617	0,1002
		4614	567	0,0972

Tabelle II.

Neuer Platinwiderstand II	Widerst. vor d. Ausglühen	0,1105	bei 0°
	„ nach „	0,1126	
	„ „ „	0,003783	
	„ vor „	0,003801	

Die Tabelle ist reducirt auf den Widerstand 0,03550 bis 0° und der Widerstand nach dem Ausglühen zu Grunde gelegt.

In Bädern Temperatur Grade	Widerstand	Im Gasofen	
		Temperatur Grade	Widerstand
0°	0,03550	598°	0,1064
225	0,06429	663	0,1131
231,8	0,06511	715	0,1186
240,2	0,06600	785	0,1256
260,3	0,06884	842	0,1318
288,0	0,07217	900	0,1366
336,4	0,07781	970	0,1329
347,7	0,07913	1253	0,1695
342,0	0,07840	1250	0,1688
224,9	0,06428	1195	0,1641
		1167	0,1636
100	0,04900	712	0,1177
		800	0,1276
18	0,03794	940	0,1405
		1055	0,1516
		1085	0,1540
		1103	0,1555
		1130	0,1580
		1267	0,1703
		1260	0,1694
		1237	0,1677
		1220	0,1662

Tabelle III.

Widerstand von Rhodium (Mittelwerthe).

$\alpha = 0,00210$. Bei ungeglühtem Rhodium $\alpha = 0,002933$.

Temperatur		Widerst. W Compensirt durch x Ohm	Constanter Vergleichswiderst. $\mathfrak{B} = 0,1$ Ohm. Compensirt durch x Ohm	Widerst. W Ohm
Mikrovolt	Grade			
In Bädern.				
	0°			0,01649
	100			0,01995
	225			0,02433
	240			0,02515
	275			0,02648

Temperatur		Widerst. <i>W</i> Compensirt durch <i>x</i> Ohm	Constanter Vergleichswiderst. $\mathfrak{B} = 0,1$ Ohm Compensirt durch <i>x</i> Ohm	Widerst. <i>W</i> Ohm
Mikrovolt	Grade			
Im Gasofen.				
416,6	490°	15,75	47,10	3364
624,8	585	17,20	46,95	3685
833,1	650	18,80	46,90	4001
1041	735	20,00	46,80	4297
1250	775	21,00	46,76	4514
1457	820	22,10	46,70	4756
1666	870	23,10	46,70	4970
1873	920	24,05	46,65	5196
2082	965	24,90	46,60	5387
2497	1030	26,44	46,55	5704
2913	1095	28,00	46,50	6043
3335	1155	29,40	46,45	6351
3744	1210	30,90	46,40	6680
4159	1265	32,20	46,35	6967
Im Deville'schen Ofen.				
3329	1150	29,50	46,80	6326
3744	1210	30,90	46,75	6631
4160	1260	32,15	46,70	6905
4574	1305	33,26	46,65	7149
4989	1360	34,35	46,50	7405
5404	1410	35,25	46,40	7614
5819	1460	36,22	46,30	7838
6233	1515	37,12	46,22	8046
6647	1570	38,00	46,12	8253
7061	1620	38,85	46,05	8450
7475	1673	39,60	46,00	8619
7888	1725	40,35	46,00	8784

§ 7. Vorbereitende Versuche mit Luftthermometergefäßen aus schwer schmelzbarer Masse in sehr hoher Temperatur.

Die Herstellung von Gefäßen, die auch in jener Temperatur, wo das Porzellan schon ganz weich wird (ungefähr Nickelschmelze), noch luftthermometrische Versuche gestatten, wurde in der Weise versucht, dass schwer schmelzbare Thone, die allerdings nur wenig plastisch waren, zu Gefäßen verarbeitet wurden. Hr. Dr. Hecht fand sehr bald derartige Materialien, die sich nach dem Brennen im Porzellanofen noch bei dem Schmelzpunkt des Palladiums haltbar erwiesen. Das die Temperatur der Porzellanöfen aber nicht hinreichte, um diese Masse gar zu brennen, so waren die Wandungen der Gefäße auch nach dem Brennen noch sehr porös; die einzige

Dichtung wurde durch die Glasur hergestellt. Die Versuche, eine passende Glasur auszufinden, nahmen viel Zeit in Anspruch: anfangs zeigten sich verschiedene Glasuren in hoher Temperatur undicht, wenn sie auch im kalten Zustande dicht waren. Weil die Glasur hier ebenso wie bei den Porzellangefässen viel früher flüssig wird, als der Erweichungspunkt der eigentlichen Masse eintritt, so benutzten wir auch hier wieder unsere frühere Methode, wonach im Innern der Gefässe stets ein geringerer Druck herrschen muss als aussen. Unter dieser Bedingung wird die Glasur nämlich durch den äusseren Luftdruck in die Poren der Wandungen hineingepresst, während sie umgekehrt sofort aufgeblasen wird. Versuche mit Gefässen, die auch innen glasirt waren, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt, da die flüssige Glasur fortwährend Gase und Dämpfe entwickelt, die den Druck verändern.

Mit den aussen glasirten Gefässen, die freilich stark poröse Wandungen hatten, durch die Glasur aber bei der angegebenen Vorsichtsmaassregel bis zum Weichwerden der Masse dicht gehalten wurden, haben wir nun manometrische Messungen anzustellen gesucht.

Es zeigte sich zunächst, dass die porösen Wände einen ungünstigen Einfluss auf den Druck des eingeschlossenen Luftquantums ausübten. Der Gleichgewichtszustand stellte sich nämlich erst nach langer Zeit her, sodass sich Messungen nicht anstellen liessen. Der langsame Ausgleich des Druckes, der zuweilen Tage dauerte, war bei Luft und Stickstoff ungefähr gleich ungünstig.

Wurde dagegen Wasserstoff als Füllung angewendet, so fand ein schneller und sicherer Ausgleich des Druckes statt. Aenderungen des Volumens folgt der Druck des Wasserstoffs etwa ebenso schnell, wie bei Luft in Porzellangefässen. Als die mit Wasserstoff gefüllten Gefässe erwärmt wurden, verhielt der Druck sich bis etwa 700° auch ganz regelmässig, begann dann aber bei weiter steigender Temperatur plötzlich und schnell abzunehmen. Nach der Abkühlung des Gefässes war ein Theil der Füllung verschwunden.

Um dies Verhalten, das möglicher Weise darauf beruhen konnte, dass die Gefässe bei hoher Temperatur für den Wasserstoff nicht mehr dicht waren, zu untersuchen, wurde

folgender Weg eingeschlagen. Aus der Masse der Luftthermometergefäße wurden aussen glasierte cylindrische Röhren von 1 m Länge angefertigt, die theils 2 cm, theils 4 cm lichte Weite hatten. Zwei solche Röhren von verschiedener Weite wurden ineinander geschoben und durch den Deville'schen Ofen gelegt. An dem einen Ende waren beide Röhren gegeneinander und gegen die Atmosphäre abgeschlossen, an dem anderen Ende waren Glasröhren angekittet, die es gestatteten, sowohl das innere Rohr als den ringförmigen Zwischenraum je für sich mit der Luftpumpe und dem Wasserstoffentwicklungsapparat zu verbinden. Zunächst wurde nun im inneren Rohre Vacuum gehalten und in den Zwischenraum Wasserstoff geleitet; auch nach längerem Heizen drang in diesem Falle kein Wasserstoff ins innere Rohr, dagegen verschwand ein Theil des Wasserstoffs im Zwischenraum. Nun wurde auch ins innere Rohr Wasserstoff geleitet, dessen Druck aber geringer war als im Zwischenraum. Trotzdem verminderte sich beständig der Druck im Innern des engeren Rohres.

Hiermit war nachgewiesen, dass die Gefäße auch bei hoher Temperatur dicht bleiben. Der Grund für das Verschwinden des Gases konnte jetzt nur in einer chemischen Umsetzung gesucht werden. Hr. Prof. Mylius wies in der Thonmasse Eisenoxyd nach; hiernach ist es wahrscheinlich, dass solches während der Heizung von dem Wasserstoff reducirt wurde.

Es hatte sich bei diesen Beobachtungen gezeigt, dass die Röhren, die bei ihrer Herstellung aus der Thonmasse gepresst waren, viel weniger porös waren als die geformten Gefäße. Aus diesem Grunde liessen wir die Gefäßwände pressen, soweit es anging und beobachteten bei den gepressten Gefässen in der That einen schnelleren Ausgleich des inneren Druckes auch bei Luft und Stickstoff. Dabei verhielt sich die Luft insofern noch etwas unregelmässig, als ein kleiner Theil infolge von Oxydationen verschwand. Stickstoff, der dadurch gewonnen wurde, dass atmosphärische Luft durch fünf hintereinander geschaltete Flaschen mit alkalischer Pyrogallussäurelösung geleitet wurde, verhielt sich regelmässig.

Es blieben nun noch zwei Uebelstände übrig. Einmal zeigten die ungaren Gefäße einen starken Schwund des Volumens bei der Heizung, der eigentlich erst dann aufhörte,

wenn sie im Deville'schen Ofen gar gebrannt waren. So hatte ein Gefäss, das anfangs einen Inhalt von 108,5 ccm besass, nach längerem Erhitzen in mässiger Rothgluth einen solchen von 107,5 ccm und nach der Erwärmung auf 1400° einen Inhalt von 102,1 ccm. Ein zweites Gefäss, das nach der Erwärmung auf 1300° einen Inhalt von 104,5 ccm besass, zeigte eine Abnahme auf

89,4 81,7 80,8,

nachdem es inzwischen auf 1540°, 1560° und 1570° erwärmt worden war. Für diese Erscheinung ist nicht allein die maximale Temperatur maassgebend, sondern auch die Dauer der Heizung.

Die Gefässe, auf die sich diese Angaben beziehen, hatten dieselbe Form, wie unsere früheren Porzellangefässe, die zur Messung der Temperatur bis 1550° dienten. Sie bestanden aus einem mittleren röhrenförmigen Theil, dem eigentlichen Gefäss, an das sich an beiden Enden Capillaren von 10 mm äusseren und 2 mm inneren Durchmesser und 45 cm Länge ansetzten. Der Inhalt der Gefässe wurde nach der volumetrischen Methode bestimmt, da man hierbei am besten das Volumen misst, das für die luftthermometrischen Messungen in Frage kommt. Nimmt man ausserdem noch eine Auswägung mit Quecksilber vor, so bekommt man gleichzeitig Aufschluss darüber, welcher Theil des bestimmten Volumens auf die Poren entfällt.

Konnten die Gefässe auf diese Weise auch auf ein bestimmtes Volumen gebracht werden, da sie, soweit sie im Deville'schen Ofen lagen, gar gebrannt wurden, so blieben doch bei unserer Anordnung die herausragenden Capillaren porös. Wir erhielten also einen grossen schädlichen Raum, der bei der geringen Grösse der Gefässe keine sicheren Messungen mehr erlaubte. Um von der Grösse dieses schädlichen Raumes eine Vorstellung zu geben, wollen wir noch einige Angaben über das zweite Gefäss machen. Von dem Inhalt von 80,8 ccm, den es nach den verschiedenen Heizungen angenommen hatte, entfallen 65,0 ccm auf das eigentliche Gefäss, das mit Wasser ausgewogen 65,0 und mit Quecksilber 65,0 ccm ergab. Auf die beiden porösen ungaren

Capillaren kommen 13,8 ccm. Für eine davon ergab sich nach der volumenometrischen Messung ein Inhalt von 8,2 ccm; eine Auswägung mit Wasser ergab 4,5 und eine Auswägung mit Quecksilber 1,2 ccm. Dem letzteren Volumen entspricht die Weite der Capillare, die ungefähr 2 mm betrug. Auf die Poren kommen also 7,0 ccm. Der Unterschied zwischen der Auswägung mit Quecksilber und Wasser erklärt sich daraus, dass das Wasser noch theilweise in die Poren eindringt.

Für eine Verwendung der Gefässe war es deshalb nicht zu umgehen, diese in ihrer ganzen Länge gar zu brennen. Die Firma Julius Pintsch in Fürstenwalde hat es uns in dankenswerther Weise gestattet, für einen solchen Brennversuch einen ihrer Wassergasöfen zu benutzen. Der benutzte Ofen war in rechteckiger Form aus sehr feuerfesten Chamottesteinen gebaut und gross genug, um die Gefässe mit den Capillaren in horizontaler Lage aufzunehmen. Die Heizung geschieht durch ein Gemisch von Wassergas (Wasserstoff und Kohlenoxyd) und vorgewärmte Luft, das durch gekühlte Eisendüsen eingeblasen wird. Hr. Ingenieur Diecke, der diese Oefen construirt hat, unterstützte unsere Versuche auf das Bereitwilligste, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen. Bei einer Temperatur von ungefähr 1700° wurden die unglasirten Gefässe vollständig gar gebrannt; nur hatten sich die Capillaren infolge der horizontalen Lage verzogen.

Die Volumenbestimmung eines solchen gar gebrannten Gefässes ergab nach der volumenometrischen Methode für den Theil des eigentlichen Gefässes und für eine Capillare von 22 cm Länge

101,5 ccm und 0,84 ccm.

Eine Auswägung mit Quecksilber ergab für dieselben Stücke

100,1 ccm und 0,70 ccm.

Wie man sieht, ist der Einfluss der Poren nur noch sehr gering. Die Masse zeigte eine vollständig porzellanartige Beschaffenheit und zog kein Wasser mehr an. Sie war auch ohne Glasur im kalten Zustande vollständig luftdicht.

Es ist Aussicht vorhanden, dass die königl. Porzellanmanufaktur Einrichtungen treffen wird, um glisirte Gefässe auch in senkrechter Lage gar zu brennen; diese werden für

luftthermometrische Messungen über 1450° hinaus, wo die Gefässe aus gewöhnlichem Hartbrandporzellan versagen, bald Eingang finden.

Inzwischen sind solche ungare Gefässe schon von H. Biltz¹⁾ für die „Bestimmung der Moleculargrösse einiger anorganischer Substanzen“ benutzt worden. Das starke Schwinden der ungaren Gefässe bei höherer Temperatur ist auch von ihm bemerkt worden. Ferner findet er bei seinen Temperaturmessungen, bei denen die Temperatur der Gefässe aus der Menge der aus den heissen Gefässen ausgetriebenen Gasfüllung berechnet wurde, stets niedrigere Werthe bei Wasserstofffüllung als bei Stickstofffüllung und schiebt diese Erscheinung auf eine Diffusion des Wasserstoffs durch die glühenden Gefässwände. Wie wir oben schon erwähnten, beobachteten wir dieselbe Erscheinung, erklären sie aber durch die Reduction von Eisenoxyden.

Wir wollen bei der Gelegenheit bemerken, dass wir aus mehreren Gründen auch ein unregelmässiges Verhalten des Wasserstoffs in gewöhnlichen Porzellangefässen vermuthen. Wir haben deshalb schon Vorbereitungen getroffen, um luftthermometrische Messungen mit Porzellangefässen anzustellen, die mit Wasserstoff gefüllt werden.

Für genauere physikalische Messungen mit dem Luftthermometer ist die ungare Masse unbrauchbar; sie hat uns indessen schon wesentliche Dienste geleistet, indem sie die Herstellung von Schutzröhren ermöglichte, die für die Bestimmung der hohen Schmelzpunkte nöthig waren.

Bei der Volumenbestimmung der Gefässe nach der volumetrischen Methode benutzten wir dasselbe Manometer wie bei den luftthermometrischen Messungen. Dieses hatte im grossen ganzen die schon früher beschriebene Form; nur bestand der feste Schenkel jetzt aus einer Glasröhre von gleichmässiger Weite, die eine Millimetertheilung trug. Einer Länge von 100 mm entsprach ein Inhalt von 30,67 ccm, wie mehrfache Auswägungen mit Quecksilber ergaben. Bei der Volumenbestimmung wurde der Inhalt der Gefässe durch passend gewählte Theile der Glasröhre vermehrt.

1) H. Biltz, Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften zu Berlin, Januar 1895.

Schlussfolgerungen.

Wir glauben aus diesen Beobachtungen Folgendes schliessen zu können:

1. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur ist als Grundlage für Temperaturmessung weniger geeignet als das Platinrhodiumthermoelement, weil man auch dann, wenn man den kalten Widerstand nach jeder Messung und den Temperaturcoefficienten zwischen 0° und 100° controllirt, keine Garantie für das Verhalten in hoher Temperatur besitzt.

2. Die von Callendar aufgestellte Formel gibt die Beobachtungen nicht

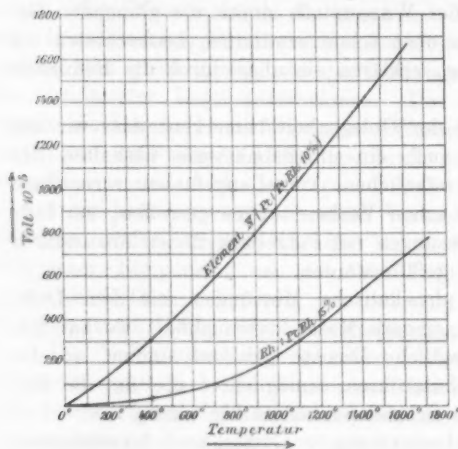


Fig. 9.

genau genug wieder, um auf sie weitgehende Extrapolationen mit Sicherheit gründen zu können. Es muss also auch jeder Widerstand bis zu hoher Temperatur an die absolute Scale angeschlossen werden. Dann bietet aber das Thermo-

element, das nur durch Verunreinigung durch Kohle und auch hier in verhältnissmässig geringem Grade verändert wird, den Vortheil einer unvergleichlich grösseren Constanz bei hoher Temperatur.

3. Das Thermoelement kann leicht mit dem Luftthermometer verglichen werden, weil es ohne Schwierigkeit ins Innere des Luftgefässes eingeführt werden kann und auf diese Weise auch bei nicht ganz gleichmässiger Wärmevertheilung im Ofen dieselbe Temperatur annimmt, wie die sich ausdehnende Luftmasse. Durch diese Methode können die Angaben des Luftthermometers controllirt werden, die mit denen des Thermo-

elementes bei verschiedenen Versuchen übereinstimmen müssen. Nur hierdurch ist es uns möglich gewesen, die unregelmässigen Veränderungen des Druckes in den Gefässen aus nicht gar gebrannter Masse festzustellen.

Um unsere bisher gewonnenen Zahlen in bequemer Weise zugänglich zu machen, geben wir die Abhängigkeit des Elementes *N* von der Temperatur 0° bis 1600° (Tabelle IV). In Fig. 9 ist diese Curve gezeichnet und daneben noch die eines Elementes aus reinem Rhodium gegen eine Platinrhodiumlegirung mit 15 Proc. Rhodiumgehalt, um die geringe Empfindlichkeit der Elemente mit grossem Rhodiumgehalt zu zeigen.

Tabelle IV.

Thermoelectrische Kraft des Platin-Platinrhodium-Elementes *N*.
Zweite LÖthstelle bei 0°.

Mikrovolt	Grade	Mikrovolt	Grade	Mikrovolt	Grade
565	100°	3950	500°	11460	1200°
900	150	4430	550	12660	1300
1265	200	4920	600	13860	1400
1700	250	5930	700	14450	1450
2120	300	6970	800	15040	1500
2570	350	8020	900	15630	1550
3030	400	9080	1000	16220	1600
3490	450	10260	1100		

Die gegenwärtig von W. C. Heräus gelieferten Elemente unterscheiden sich sehr wenig von Element *N*, die Abweichungen werden für jedes Element in einer Tabelle mitgeliefert.

Auf unsere Veranlassung hat die Firma Keiser & Schmidt in Berlin ein Galvanometer nach d'Arsonval construiert, dessen Zeiger auf zwei Scalen spielt, von denen die eine die Spannung in Volt, die andere die Temperaturgrade dem zugehörnden Thermoelement entsprechend abzulesen erlaubt. Die Angaben können auf diese Weise durch eine einfache electriche Messung controllirt werden, was von Zeit zu Zeit nothwendig ist. Den Widerstand längerer Zuleitungsdrähte vom Thermoelement zum Galvanometer kann man durch passendes Abgleichen des Vorschaltwiderstandes leicht berücksichtigen, der, ebenso wie die Wickelung der drehbaren Rolle, aus Manganin angefertigt wird, damit die Empfindlichkeit des Instruments durch die Temperatur des Beobachtungsraumes nicht wesentlich be-

einflusst wird. Das Thermoelement befindet sich in einer unten geschlossenen, von aussen glasierten Porzellanröhre, beide Drähte sind voneinander durch eine besondere Porzellan-capillare isolirt. Zum Schutz ist das Porzellanrohr von einem Nickelrohr umgeben. Für höhere Temperaturen sind sowohl die Porzellanröhren als auch die Nickelröhren nicht mehr brauchbar, und man muss sich besonderer Schutzröhren aus schwer schmelzbarer Masse bedienen, die ebenfalls geliefert werden können.

Da es für viele Zwecke zu umständlich ist, die zweiten Löthstellen in Eis zu betten, so kann ein Thermometer in deren Nähe aufgehängt werden. Die Temperatur dieses Thermometers ist alsdann als Nullpunkt der Temperaturscala zu wählen. Deshalb ist die Scala des Galvanometers drehbar und der Zeiger ist, statt auf Null, auf die am Thermometer abgelesene Temperatur zu stellen.

10. *Ueber die abkühlende Wirkung von Luftströmen; von A. Oberbeck.*

1. Wird ein dünner Platindraht durch einen electrischen Strom bis zu mässiger Rothgluth erwärmt und dann ein Luftstrom gegen denselben gerichtet, so hört das Glühen auf. Hat man die Stromintensität so regulirt, dass die Rothgluth eben beginnt sichtbar zu werden, so genügt hierzu ein recht schwacher Luftstrom, etwa der Hauch der ausgeathmeten Luft. Alle in dieser Beziehung anzustellenden Versuche weisen darauf hin, dass die abkühlende Wirkung der bei dem Draht vorbeifliessenden Luft nicht unbedeutend ist.

Ist man in der Lage, die Temperatur des erwärmten Drahtes genauer bestimmen zu können, so braucht man sich selbstverständlich nicht auf die Temperatur der beginnenden Rothgluth zu beschränken. Vielmehr kann man jede höhere Temperatur des galvanisch erwärmten Drahtes benutzen und die Abkühlung durch geeignete Luftströme unter Beibehaltung der Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit beobachten.

Da mir frühere Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht bekannt sind, so habe ich hierüber einige Versuche angestellt, indem ich mir die folgenden Fragen vorlegte:

a) Welche Temperaturerniedrigungen erfährt ein Draht bei gleichmässig andauernder Wärmeerzeugung durch Luftströme von bekannter Geschwindigkeit?

b) Welche Wärmemengen werden einem auf einer constanten höheren Temperatur erhaltenen Draht durch Luftströmungen von bekannter Geschwindigkeit in der Zeiteinheit entzogen?

2. Versuche zur Beantwortung dieser Fragen schienen mir aus verschiedenen Gründen nicht ohne Interesse.

Sind zunächst für einen bestimmten Draht bei Erwärmung desselben durch einen sich stets gleichbleibenden Strom die Temperaturerniedrigungen infolge der Wirkung verschiedener

Luftströme ermittelt worden, so kann man umgekehrt aus der beobachteten Abkühlung einen Schluss auf die Geschwindigkeit eines unbekannten Luftstromes ziehen. Es liesse sich vielleicht sogar nach diesem Princip ein Anemometer herstellen. Jedenfalls hätte dasselbe den Vorzug einer sehr compendiösen Form. Denn es brauchte der dem Wind ausgesetzte Theil nur aus einem dünnen Platindraht von wenigen Centimetern Länge zu bestehen, der mit zwei stärkeren metallischen Zuleitungen versehen ist, denen man eine beliebige, zweckmässige Gestalt geben kann. Aber wenn auch wirkliche Geschwindigkeitsmessungen auf Schwierigkeiten stossen sollten, so würde ein derartiger Apparat jedenfalls geeignet sein, die relative Geschwindigkeit an verschiedenen Orten eines künstlich erzeugten Luftstromes zu messen. Man kann demselben z. B. feste Wände entgegenstellen und hierdurch seine Richtung und Stärke ändern oder seine Intensität schwächen, indem man ihm durchlässige Wände entgegensetzt. In allen diesen Fällen würde man aus der abkühlenden Wirkung auf die Luftgeschwindigkeit einen Schluss ziehen können.

Die Winde sind, wie Langley¹⁾ vor kurzem nachgewiesen hat, gewöhnlich Luftströmungen von veränderlicher Stärke. Dementsprechend wird ein Platindraht, welcher in den Lauf derselben gebracht und galvanisch erwärmt wird, bald höhere, bald niedrigere Temperaturen zeigen, jedenfalls aber schneller den Veränderungen des Windes folgen, als ein gewöhnliches Robinson'sches Anemometer.

Aber selbst abgesehen von allen weiteren Anwendungen dürfte die Frage nach der abkühlenden Wirkung von Luftströmen theoretisch nicht ohne Interesse sein. Unter gewissen Umständen kann dieselbe allerdings nach bekannten Regeln berechnet werden. Handelt es sich z. B. um eine ausgedehnte Platte, welche in ihrer ganzen Ausdehnung auf der einen Seite auf constanter höherer Temperatur erhalten, auf der anderen Seite überall von einem Luftstrom von niedrigerer Temperatur getroffen wird, so kann man zunächst die einfache Annahme machen, dass auf dieser Seite die freie Oberfläche der Platte auf der

1) S. P. Langley, The internal work of the wind. Smithsonian Contributions to knowledge. 884. p. 1—23. 1893.

Temperatur des Luftstromes erhalten wird. Der Wärmefluss durch die Platte würde dann nach der Theorie der Wärmeleitung zu berechnen sein. Ist die Temperaturdifferenz aber auf den beiden Grenzflächen erheblich, so steigt die Temperatur der Platte auch auf der kälteren Seite über die Temperatur der vorbeiströmenden Luft. Ohne Kenntniss der von derselben mitgeführten Wärmemengen würde man die weitere Rechnung nicht durchführen können. Dass es sich hierbei um eine für die Meteorologie nicht unwichtige Frage: um die Abkühlung des Erdbodens durch kalte, die Erwärmung desselben durch wärmere Winde handelt, mag noch nebenbei erwähnt werden. Noch complicirter wird der Vorgang bei der Wirkung von Luftströmen auf Körper anderer Gestalt, z. B. auf eine Kugel. Die Intensität der Luftströme ist hier für verschiedene Stellen der Kugel verschieden. Von der entsprechenden Mitnahme der Wärme von der Oberfläche hängt aber wieder die Leitungsbewegung der Wärme im Innern der Kugel ab.

3. Besitzt der erwärmte Körper so geringe Querdimensionen wie ein dünner Platindraht, so kann man mit grosser Annäherung die Temperatur des Drahtes als überall gleich annehmen. Diese Temperatur liegt aber mehr oder weniger hoch über derjenigen der vorbeifliessenden Luft. Hiernach besteht zwischen der Drahtoberfläche und einer derselben sehr naheliegenden Fläche in der Luft ein Temperaturunterschied von endlicher Grösse. Die Theorie der Wärmeleitung setzt aber stets voraus, dass zwischen sehr nahe gelegenen Flächen sehr kleine Temperaturunterschiede auftreten. Es ist daher zweifelhaft, ob auf diesen Vorgang die Gesetze der Wärmeleitung mit Berücksichtigung von Convectionsströmungen, welche ich früher entwickelt habe¹⁾, noch anzuwenden sind.

Hiernach schien es mir geboten, zunächst möglichst einfache, orientirende Versuche über diesen Vorgang anzustellen.

4. Leitet man durch einen dünnen Platindraht einen so schwachen Strom, dass eine merkliche Erwärmung des Drahtes nicht stattfindet, so entspricht der Widerstand des Drahtes der Temperatur der Umgebung. Bei Verstärkung des primären

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 11. p. 489—495; p. 634—652. 1880.

Stromes steigt die Temperatur des Drahtes. Der Widerstand desselben wächst dann ebenfalls. Hieraus kann man einen Schluss auf die höhere Temperatur des Drahtes ziehen. Die hier in Betracht kommenden Widerstandsbestimmungen wurden mit Hülfe eines Differentialgalvanometers ausgeführt.

Der Strom einer Accumulatorenbatterie wurde zu dem Zweck durch einen Regulirwiderstand, ein Ampèremeter, den zu untersuchenden Platindraht und durch einen weiteren Draht geleitet, welcher ungefähr denselben Widerstand, aber viel grösseren Querschnitt, als der Platindraht besitzt. Derselbe war so gross gewählt, dass auch bei den stärksten Strömen eine merkliche Erwärmung nicht eintrat. Von den Enden des Platindrahtes, sowie von den Enden des zuletzt erwähnten Widerstandes gehen Zweigleitungen zu den beiden Rollen eines Spiegelgalvanometers. In diese Zweige sind ausserdem noch Widerstandskästen eingeschaltet. Bezeichnet man die Widerstände, von denen die Zweige abgehen, mit w_1 und w_2 , die Widerstände der beiden Zweigleitungen mit z_1 und z_2 , die Stromintensitäten in denselben mit i_1 und i_2 , so ist:

$$i_1 = \frac{w_1 J}{w_1 + z_1}, \quad i_2 = \frac{w_2 J}{w_2 + z_2},$$

wenn J die Intensität des Hauptkreises ist. Die Galvanometernadel ist im Gleichgewicht, wenn die beiden Zweigströme in einem von der Einheit wenig abweichendem Verhältniss stehen, also wenn

$$i_1 = k i_2.$$

Da ausserdem die Zweigwiderstände z_1 und z_2 mehr als tausendmal grösser als w_1 und w_2 sind, so ist die Nadel für jeden Werth von J in Ruhe, wenn

$$w_1 = \left(\frac{k z_2}{z_1} \right) \cdot z_1$$

ist. Bei jeder Versuchsreihe blieben w_2 und z_2 unverändert. Also kann der einzuschaltende Widerstand z_1 stets als Maass für w_1 gelten.

Bezeichnet man die Werthe von w_1 und z_1 für einen schwachen Hauptstrom mit w_0 und z_0 , für einen stärkeren Strom mit w und z , so ist

$$\frac{w}{w_0} = \frac{z}{z_0}.$$

Aus diesem Widerstandsverhältniss kann ein Schluss auf die Temperatur des Platindrahtes gezogen werden. Zu dem Zweck war das Verhältniss der Widerstände w/w_0 für eine Reihe bekannter Temperaturen bestimmt worden, wobei der Platindraht bis etwas über 200° erwärmt worden war. Ferner wurde das Verhältniss w/w_0 für den Beginn der Rothgluth im Dunkeln (etwas über 400°) und bei Tageslicht (ungefähr 520°) ermittelt und hieraus eine Curve construirt, in welcher die Temperaturen als Abscissen, die Widerstandsverhältnisse als Ordinaten dienten.

Genauere Bestimmungen der Temperatur sind hierbei nicht zu erwarten. Für den hier verfolgten Zweck genügt aber eine Schätzung derselben in der besprochenen Weise vollständig. Mit der beschriebenen Anordnung wird zunächst eine Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher der Platindraht in ruhender Luft sich befindet. Für jede Stromstärke erreicht schnell die Temperatur desselben einen Grenzwert, die dann noch durch den Strom erzeugten Wärmemengen werden theils durch Strahlung, theils durch Leitung an die angrenzende Luft in Verbindung mit Convectionsströmen der erwärmten Luft abgegeben.

Bei weiteren Versuchsreihen werden Luftströme gegen den Draht gerichtet. Dieselben wurden durch einen electromagnetischen Ventilator von $\frac{1}{4}$ Pferdekraft erzeugt. Die Stärke des Luftstromes hängt von der Rotationsgeschwindigkeit des Motors und diese von der Stärke des erregenden Stromes ab und konnte auf diese Weise in ziemlich weiten Grenzen verändert werden. Die Geschwindigkeit ist verschieden in verschiedener Entfernung von dem Motor. Sie wurde jedesmal an der Stelle, wo der Draht sich befand, mit Hülfe eines kleinen Fuess'schen Anemometers gemessen. Diesem Apparat ist eine Correctionstabelle beigegeben, nach welcher aus den Angaben des Zählerwerks die Windgeschwindigkeit entnommen werden konnte.

Sobald der Motor in Bewegung gesetzt wird, sinkt die Temperatur des Drahtes und wird bald bei gleichbleibender Stromintensität constant. Ihre Messung in der oben besprochenen Weise macht daher keine Schwierigkeit. Auch jetzt wird bei gleichbleibender Windgeschwindigkeit eine Ver-

suchsreihe in der Weise ausgeführt, dass dem electrischen Strom eine Reihe verschiedener Werthe gegeben wird. Bei kräftigem Luftstrom kann man die Stromintensität bis zu Werthen steigern, bei welchen bei ruhender Luft der Draht längst durchgeschmolzen wäre.

Auch jetzt wird die ganze in dem Draht erzeugte Wärme fortgeführt. Ein Bruchtheil derselben geht durch Bestrahlung an die Umgebung. Der Rest wird durch die vorbeifliessende Luft mitgenommen.

Bezeichnet man die in der Zeiteinheit von dem Draht ohne besondere Luftströme abgegebene Wärmemenge mit Q_1 , so besteht dieselbe bei einer gewissen Temperatur des Drahtes aus der ausgestrahlten Menge S und der durch Leitung und Convectionsströme fortgeführten Menge L . Es ist also

$$Q_1 = S + L.$$

Wird bei Wirkung eines Luftstromes bei gleicher Temperatur des Drahtes die Wärmemenge Q_2 abgegeben, so besteht sie aus derselben ausgestrahlten Menge S und der durch den Luftstrom mitgenommenen Menge X . Also:

$$Q_2 = S + X.$$

Die Beobachtung gibt die Mengen Q_1 und Q_2 . Die gesuchte Menge X kann daher nicht direct gemessen werden. Sie liegt aber zwischen den Grenzen

$$Q_2 \text{ und } Q_2 - Q_1,$$

da

$$Q_2 > X > Q_2 - Q_1$$

ist. Beide Werthe werden später angegeben. Einige weitere Schlüsse habe ich aus dem unteren Grenzwertb gezogen.

Ist die Intensität des durch den Draht fliessenden Stromes gemessen und der Widerstand desselben bekannt, so ist die erzeugte Wärmemenge

$$Q = k w i^2.$$

Ist w in Ohm, i in Ampère gegeben, so erhält man Q in Grammcalorien nach der Formel:

$$Q = 0,24 w i^2.$$

5. Ich gehe hiernach zur Besprechung zweier Versuchsreihen über.

a) Der benutzte Platindraht hatte eine Länge von 7,5 cm und 0,05 mm Durchmesser. Derselbe war vertical zwischen zwei Streifen Kupferblech ausgespannt, durch welche der Strom zugeführt wird. Sein Widerstand, bei schwachem Strom gemessen, betrug 2,9 Ohm. Bei Benutzung stärkerer Ströme wächst derselbe infolge der Temperaturzunahme. Die Widerstandsverhältnisse wurden in der früher besprochenen Weise gemessen und sind in der folgenden Tabelle neben den in Ampère gemessenen Strömen in den Spalten w/w_0 angegeben. Daneben stehen die Temperaturen t , welche der Draht infolge der Erwärmung angenommen hat.

Die beiden mit *A* überschriebenen Columnen beziehen sich auf den Fall, dass der Draht von ruhender Luft umgeben ist. Die Werthe unter *B* ergaben sich, als ein gleichmässiger, horizontaler Luftstrom von 3,6 m Geschwindigkeit gegen den Draht gerichtet wurde. Bei den Versuchen *C* war derselbe Luftstrom in Gang gesetzt. Doch befand sich der Draht innerhalb einer cylindrischen Schutzhülle aus einem feinschichtigen Drahtnetz. Die Luftströmung wird dadurch nicht unerheblich geschwächt, übt aber immer noch eine beträchtliche Wirkung aus. Endlich sind unter $t_a - t_b$ und $t_a - t_c$ die Temperaturdifferenzen angegeben, welche einen directen Einblick in die abkühlende Wirkung gewähren.

Tabelle 1.

<i>i</i>	<i>A</i>		<i>B</i>		<i>C</i>		$t_a - t_b$	$t_a - t_c$
	w/w_0	<i>t</i>	w/w_0	<i>t</i>	w/w_0	<i>t</i>		
0,1	1,00	20°						
0,2	1,08	60						
0,3	1,19	110						
0,4	1,36	180			1,20	110°		70°
0,5	1,59	270	1,15	90°	1,27	150	180°	120
0,6	1,85	360	1,22	130	1,40	200	230	160
0,7	2,17	460	1,29	160	1,56	260	300	200
0,8	2,51	550	1,40	200	1,77	330	350	220
0,9	2,79	620	1,55	260	2,04	420	360	200
1,0			1,70	310	2,35	510		
1,1			1,89	370				
1,2			2,10	440				

Die abkühlende Wirkung der Luftströme ist also recht erheblich. Sie wächst mit der Temperatur, auf welcher der

Draht erhalten wird, und der Stärke der Ströme. Die Dämpfung des Luftstromes durch das Drahtnetz hat einen erheblichen Einfluss auf die abkühlende Wirkung.

Die Berechnung der abgegebenen Wärmemengen erfolgt zunächst für jede einzelne Beobachtung nach der zuvor angegebenen Formel. Man erhält dabei die Tabelle 2, in welcher die für jede einzelne Beobachtung berechneten Temperaturen (t) und Wärmemengen Q (in Grammcalthorien) stehen.

Tabelle 2.

i	A		B		C	
	t	Q	t	Q	t	Q
0,3	110°	0,075				
0,4	180	0,152			110°	0,134
0,5	270	0,278	90°	0,201	150	0,227
0,6	360	0,466	180	0,307	200	0,353
0,7	460	0,744	160	0,433	260	0,535
0,8	550	1,124	200	0,627	330	0,793
0,9	620	1,582	260	0,879	420	1,157
1,0			310	1,190	510	1,645
1,1			370	1,601		

Da indess nur diejenigen Wärmemengen direct miteinander vergleichbar sind, welche dem Draht bei einer bestimmten, höheren Temperatur unter verschiedenen Umständen entzogen werden, so wurden für jede der drei Reihen Curven construirt, bei welchen die Temperaturen als Abscissen, die Wärmemengen als Ordinaten gezeichnet worden waren. Aus diesen Curven konnten dann die in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellten, den drei Versuchsreihen A , B , C entsprechenden Wärmemengen entnommen werden. Die Zahlen der Columnne A entsprechen also den früher mit Q_1 , diejenigen unter B und C den mit Q_2 bezeichneten Wärmemengen. Die entsprechenden Differenzen sind in den Columnnen $B - A$ und $C - A$ enthalten. Die wahren, durch Strömung mitgenommenen Mengen liegen also zwischen B und $B - A$. Da letztere an sich schon einen gewissen Werth haben, indem sie zeigen wie viel mehr Wärme ein Draht von bestimmter Temperatur an bewegte als an ruhende Luft abgibt, so habe ich an diese Zahlen noch weitere Betrachtungen angeknüpft. Hierzu war es erforderlich, die betreffenden Wärmemengen noch durch

die Temperaturdifferenzen des Drahtes gegen die Umgebung ($t^0 - 20^0$) zu dividiren. Die (zur Vermeidung von Decimalstellen noch mit 1000 multiplicirten) Quotienten sind in den beiden letzten Columnen der Tabelle enthalten.

Tabelle 3.

t	A	B	C	$B-A$	$C-A$	$\frac{A-B}{t-20}$ 1000	$\frac{C-A}{t-w^0}$ 1000
150°	0,11	0,40	0,23	0,29	0,12	2,23	0,92
200	0,17	0,62	0,35	0,45	0,18	2,50	1,00
250	0,25	0,85	0,51	0,60	0,26	2,61	1,13
300	0,35	1,12	0,68	0,77	0,33	2,75	1,20
350	0,46	1,45	0,86	0,99	0,40	3,00	1,21
400	0,58		1,06		0,48		1,26
450	0,71		1,31		0,60		1,40
500	0,90		1,60		0,70		1,46

Die Wärmemengen B sind mehr als dreimal so gross als die Mengen A , die Quantitäten C ungefähr doppelt so gross.

Das Verhältniss von $B-A$ zu $C-A$ ist nahezu constant.

b) Ein Platindraht von 13 cm Länge und 0,1 mm Durchmesser wurde in gleicher Weise untersucht. Sein Widerstand bei Anwendung schwacher Ströme betrug 2,67 Ohm. In den folgenden Tabellen bedeutet A wiederum, dass die Untersuchung bei ruhender Luft angestellt wurde. Bei B wirkte ein Luftstrom von 1,46 m Geschwindigkeit, bei C ein solcher von 4,34 m.

Die folgenden Tabellen 4 und 5 sind nach den Versuchsergebnissen ebenso hergestellt wie die Tabellen 1 und 2 bei der ersten Versuchsreihe.

Tabelle 4.

i	A		B		C		$t_a - t_b$	$t_a - t_c$
	w/w_0	t	w/w_0	t	w/w_0	t		
0,1	1,00	20°						
0,2	1,02	30						
0,4	1,15	100						
0,6	1,35	220	1,11	80°	1,03	40°	140°	180°
0,8	1,64	320						
1,0	1,95	390	1,53	280	1,18	120	110	270
1,2	2,26	460	1,78	350	1,28	180	110	280
1,3	2,43	510						
1,4			2,12	430	1,44	260		
1,7					1,78	350		
1,9					2,08	420		

Tabelle 5.

<i>i</i>	<i>A</i>		<i>B</i>		<i>C</i>	
	<i>t</i>	<i>Q</i>	<i>t</i>	<i>Q</i>	<i>t</i>	<i>Q</i>
0,4	100°	0,117				
0,6	220	0,311	80°	0,256	40°	0,237
0,8	320	0,674				
1,0	390	1,248	280	0,979	120	0,755
1,2	460	2,083	350	1,640	180	1,180
1,3	510	2,629			1	
1,4			440	2,659	260	1,806
1,7					350	3,293
1,9					420	4,805

In gleicher Weise, wie bei der ersten Versuchsreihe, wurde die vorstehende Tabelle zur Herstellung von Curven benutzt, bei denen die abgegebenen Wärmemengen als Functionen der Temperaturen des Drahtes dargestellt waren. Aus diesen ergibt sich schliesslich Tabelle 6.

Tabelle 6.

<i>t</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>B</i> - <i>A</i>	<i>C</i> - <i>A</i>	$\frac{B-A}{t-20^{\circ}} 1000$	$\frac{C-A}{t-20^{\circ}} 1000$
100°	0,12	0,32	0,60	0,20	0,48	2,50	5,99
150	0,20	0,50	0,96	0,30	0,76	2,31	5,85
200	0,29	0,68	1,34	0,39	1,05	2,22	5,82
250	0,41	0,88	1,78	0,47	1,37	2,04	5,95
300	0,60	1,14	2,50	0,54	1,90	2,48	6,79
350	0,90	1,64	3,28	0,74	2,38	2,24	7,21
400	1,30	2,26	4,30	0,96	3,00	2,53	7,89

Die Resultate sind denjenigen der ersten Versuchsreihe ähnlich. Doch sind die Wärmemengen entsprechend der stärkeren Strömen grösser.

Bemerkenswerth ist, dass die Quotienten der Wärmemengen durch die Temperaturen bei der einen Reihe nahezu constant sind und bei der zweiten Reihe anfänglich ebenfalls gleiche Werthe haben und erst bei höheren Temperaturen ansteigen.

6. An einer früheren Stelle habe ich bemerkt, dass es mir zweifelhaft erschien, ob hier die Theorie der Wärmeleitung auch mit Berücksichtigung der Strömungen in dem Medium anwendbar ist. Trotzdem soll jedenfalls der Versuch gemacht werden, die beobachteten Erscheinungen mit Hülfe dieser Theorie zu erklären.

Bezeichnet man mit ϑ die Temperatur des Punktes x, y, z in dem gleichmässig erwärmten und strömenden Medium, mit u, v, w die Geschwindigkeitscomponenten, mit λ die Leitungsfähigkeit für Wärme, mit c und ρ specifische Wärme und Dichtigkeit der Luft, so besteht zwischen den genannten Grössen die partielle Differentialgleichung ¹⁾:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} u + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} v + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} w = \frac{\lambda}{\rho c} \left\{ \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right\}.$$

Rühren die Strömungen nur von Ungleichheiten der Dichtigkeit infolge verschiedener Temperaturen her, so sind noch weitere Gleichungen für die Bewegung der Flüssigkeit anzusetzen. Hier wird diese Bewegung durch eine äussere Ursache unverändert in Gang erhalten. Ueber die Natur derselben in der Nähe des Drahtes wollen wir die folgende, einfache Vorstellung zu Grunde legen.

Da die Drahtquerschnitte sehr klein sind, so wird es auf ihre Form nicht ankommen. An Stelle des Kreisquerschnittes nehmen wir ein Quadrat (vgl. Figur) $ABCD$ an. An den Seiten AB und CD gehe der Luftstrom gleitend vorüber. Die mit dem Draht in Berührung kommenden Lufttheilchen erwärmen sich auf dem Wege von A bis B bez. von C bis D , geben gleichzeitig Wärme durch Leitung an benachbarte Schichten ab und werden fortdauernd durch neue Mengen ersetzt. In jeder Horizontalebene ist der Vorgang derselbe. Geben wir der z -Axe die Verticalrichtung, so ist daher:

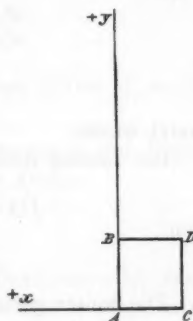
$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0.$$

Ausserdem ist der Vorgang stationär, also:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0.$$

Endlich kann man die Strömung bei unserer Annahme als gleichmässig und als parallel der y -Axe ansehen. Demnach ist:

$$u = 0,$$



1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 11. p. 273. 1880.

und die Differentialgleichung nimmt die einfachere Form an:

$$\frac{r q c}{\lambda} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2}.$$

Wir suchen eine einfache Lösung derselben, welche ausdrücken muss, dass in den Punkten *A* und *C* die Temperatur diejenige der umgebenden Luft ist, für welche $\vartheta = 0$ gesetzt werden mag, während für die Punkte *B* und *D* die Luft eine höhere Temperatur angenommen hat, welche wir mit ϑ_1 bezeichnen wollen. Die Strecke, in welcher die Luft den Draht berührt, also: *AB* sei gleich *a*.

Setzt man:

$$\vartheta = e^{-\alpha x} \cdot f(y),$$

so ist:

$$\frac{d^2 f}{dy^2} - 2\alpha \frac{df}{dy} + \alpha^2 f = 0,$$

wo

$$2\alpha = \frac{c q c}{\lambda}$$

gesetzt wurde.

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$f(y) = A e^{(\kappa + \mu)y} + B e^{(\kappa - \mu)y},$$

wenn:

$$\mu = \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2}$$

ist. Die weiter gestellten Bedingungen:

$$y = 0, \quad \vartheta = 0,$$

$$\left. \begin{array}{l} y = a, \\ x = 0, \end{array} \right\} \vartheta = \vartheta_1$$

lassen sich durch passende Werthe der Constanten *A* und *B* erfüllen. Es ist:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_1 e^{-\alpha x} \{ e^{(\kappa + \mu)y} - e^{(\kappa - \mu)y} \}}{e^{(\kappa + \mu)a} - e^{(\kappa - \mu)a}}.$$

Die ganze von dem Drahte abgegebene Wärmemenge erhält man durch die Formel:

$$Q = -2\lambda l \int_0^a \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dy,$$

wenn gleichzeitig:

$$x = 0$$

gesetzt und die Länge des vertical ausgespannten Drahtes mit l bezeichnet wird.

Die Berechnung dieses Ausdruckes gibt:

$$Q = 2\alpha\lambda\vartheta_1 l \frac{\frac{e^{(\kappa+\mu)a} - 1}{\kappa + \mu} - \frac{e^{(\kappa-\mu)a} - 1}{\kappa - \mu}}{e^{(\kappa+\mu)a} - e^{(\kappa-\mu)a}},$$

oder:

$$Q = \frac{2\alpha\lambda\vartheta_1 l}{\kappa^2 - \mu^2} \frac{(\kappa - \mu)e^{\mu a} - (\kappa + \mu)e^{-\mu a} + 2\mu e^{-\kappa a}}{e^{\mu a} - e^{-\mu a}}.$$

Von den hier auftretenden Constanten kann man

$$\kappa = \frac{v \cdot \varrho \cdot c}{2\lambda}$$

ausrechnen.

Setzt man im C. G. S.-System für Luft von etwa 20°:

$$\varrho c = 0,000287,$$

$$\lambda = 0,00005,$$

und nimmt man eine Luftgeschwindigkeit von 100 cm an, so ist:

$$\kappa = 287.$$

Nimmt man als Länge der Berührungsstrecke den Durchmesser des Drahtes, also für den zweiten Draht:

$$0,01 \text{ cm},$$

so ist:

$$\kappa a = 2,87.$$

Die bei der Berechnung eingeführte Constante α ist jedenfalls von derselben Grössenordnung, aber kleiner als κ anzunehmen, sodass μ erheblich kleiner als κ und μa kleiner als 1 ist.

Unter diesen Voraussetzungen soll das letzte Glied des Zählers vernachlässigt werden. Die übrigen Exponentialfunctionen entwickeln wir in Reihen und begnügen uns mit den Gliedern erster Ordnung. Dann ist:

$$Q = \frac{2\alpha\lambda\vartheta_1 l (\kappa a - 1)}{(\kappa^2 - \mu^2) a}.$$

Setzt man noch:

$$\kappa^2 - \mu^2 = \alpha^2,$$

$$Q = \frac{2\lambda\vartheta_1 l}{\alpha a} (\kappa a - 1).$$

Für grössere Geschwindigkeiten kann man noch 1 gegen κa vernachlässigen. Man erhält dann, indem man den Werth für 2κ einsetzt:

$$Q = \frac{\lambda\vartheta_1 l v \cdot \varrho c}{\alpha \cdot \lambda} = \frac{\vartheta_1 l v \cdot \varrho c}{\alpha}.$$

Hiernach wäre die durch die Luftströmung fortgeführte Wärme proportional:

- a) der Länge des Drahtes,
- b) der Geschwindigkeit des Luftstromes,
- c) der Dichtigkeit und der specifischen Wärme,
- d) der höchsten Temperatur, welche die Lufttheilchen bei Berührung mit dem Drahte annehmen.

Nehmen wir für letztere die Drahttemperatur selbst bez. den Ueberschuss derselben über die Lufttemperatur, so müsste der Quotient:

$$\frac{Q}{\vartheta_1}$$

constant sein.

Die beiden letzten Spalten der Tabelle 3 zeigen, dass diese Quotienten mit steigender Temperatur langsam zunehmen, während sie in der Tabelle 6 für die geringere Geschwindigkeit nahezu constant sind und für die grössere Geschwindigkeit erst bei höheren Temperaturen zunehmen.

Einiges Interesse bietet auch die Bildung der Quotienten

$$\frac{Q}{\vartheta_1 v l q c} = \frac{1}{\alpha}$$

für die einzelnen Reihen.

Nehmen wir an, die Fortführung der Wärme vollzöge sich in der Weise, dass die in nächster Nähe bei dem Drahte vorüberfliessenden Lufttheilchen die Drahttemperatur annehmen. Dann wäre hierzu, um die beobachtete Abkühlung zu bewirken, eine gewisse Luftmenge nöthig. Dieselbe ist:

$$M = \frac{Q}{\vartheta_1 c}.$$

Das Volumen derselben (der Einfachheit halber für die Temperatur der Umgebung berechnet) wäre:

$$V = \frac{Q}{\vartheta_1 c \cdot q}.$$

Da diese Luftmenge mit der Geschwindigkeit v an dem Drahte vorbeifliesst, so füllt die in der Zeiteinheit an demselben vorübergegangene Menge einen parallelepipedischen Raum aus, dessen Höhe der Drahtlänge l , dessen Tiefe der Geschwindigkeit v gleich ist, dessen Breite aber b sein mag. Dann ist also:

$$V = l v b, \quad b = \frac{V}{l \cdot v} = \frac{Q}{q \vartheta_1 c \cdot v l} = \frac{1}{\alpha}.$$

Berechnet man diese Breite aus den Tabellen 3 und 6, indem man für die Quotienten Q/ϑ_1 Mittelwerthe benutzt, so erhält man aus Tabelle 3, und zwar aus den Werthen $B-A$ mit Benutzung der Geschwindigkeit $v = 360$ cm:

$$b = 0,0030 \text{ cm.}$$

Ferner aus Tabelle 6 für die Reihe $B-A$ mit der Geschwindigkeit von 146 cm:

$$b = 0,0043,$$

und für die Reihe $C-A$ mit der Geschwindigkeit von 434 cm:

$$b = 0,0041.$$

Die beiden letzten Zahlen sind wenig voneinander verschieden, die erste nicht unerheblich kleiner, entsprechend dem geringeren Durchmesser des Drahtes. Man kann sich daher von der abkühlenden Wirkung der an warmen Flächen vorübergehenden Luftströme ungefähr die folgende Vorstellung bilden. Wenn ein gleichmässig andauernder, kalter Luftstrom an einem warmen dünnen Draht vorübergeht, so nimmt derselbe eine solche Wärmemenge mit, dass dieselbe im Stande ist eine Luftschicht von der Dicke $b/2$ auf die Temperatur des Drahtes zu erwärmen. Bei einem Drahte von 0,01 cm Durchmesser beträgt diese Schicht ungefähr 0,002 cm. Bei einem dünneren Drahte ist sie noch kleiner.

Es soll hiermit nicht behauptet werden, dass nur diese Schicht an der Erwärmung theil nimmt. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich der Einfluss derselben bis in tiefere Schichten erstreckt und dort die Temperaturerhöhung geringer ist. Jedenfalls ist aber der obige Zahlenwerth geeignet, eine Vorstellung von der abkühlenden Wirkung der an dem Draht vorbeiströmenden Luft zu geben. Berücksichtigt man andererseits, dass die benutzten Wärmemengen nicht die wahren, sondern jedenfalls etwas zu klein sind, so kann man in erster Annäherung auch die oben aus einfachen, theoretischen Betrachtungen abgeleiteten Sätze als durch die Versuche bestätigt ansehen.

Greifswald, 14. Juli 1895.

11. *Anomale Dispersionscurven einiger fester Farbstoffe; von A. Pflüger.*

Einleitung.

1. Die anomale Dispersion, die von Hrn. Christiansen an einer Fuchsinlösung entdeckt und von Kundt bei einer grossen Zahl ähnlicher Körper, insbesondere solcher mit Oberflächenfarben nachgewiesen worden ist, ist nach Kundt durch folgendes empirisch gefundenes Gesetz charakterisirt: Zeigt ein Körper im durchgehenden Lichte starke Absorptionsstreifen, so nimmt der Brechungsindex stark zu, wenn man vom rothen Ende des Spectrums her einem Streifen sich nähert. Bei Annäherung vom violetten Ende her nimmt der Brechungsindex stark ab. Dabei werden die Strahlen grösserer Wellenlänge, die vom rothen Ende aus vor dem Absorptionsstreifen liegen, stärker abgelenkt als die Strahlen kürzerer Wellenlänge hinter dem Streifen.

Dies Gesetz ergibt sich als nothwendige Folge sowohl aus der älteren elastischen Theorie, die von Sellmeier¹⁾ und Helmholtz²⁾ zur Erklärung der anomalen Dispersion aufgestellt worden ist, als auch aus der von Helmholtz³⁾ 1893 veröffentlichten electromagnetischen Dispersionstheorie. Beide Theorien gründen sich auf die Annahme, dass die Brechung und Dispersion wesentlich bedingt sei durch das Mitschwingen der Körpermoleculë. Dabei ist die Absorption als ein Energieverlust aufzufassen, der durch einen der Reibung ähnlichen Vorgang entsteht. Die electromagnetische Theorie lässt, wie Helmholtz⁴⁾ bemerkt, die Annahme offen, „dass Brechungsverhältnisse kleiner als 1, also Geschwindigkeiten höher als im leeren Aether vorkommen können, wie das nach den Untersuchungen von Kundt bei einigen Metallen der Fall ist“.

1) Sellmeier, Pogg. Ann. 143. p. 272. 1871.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. 154. p. 282. 1875.

3) Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 389. 1893.

4) Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 399. 1893.

2. Besonders stark ausgeprägt und bequem zu beobachten ist die anomale Dispersion beim Fuchsin und Cyanin. Es haben daher diejenigen Forscher, die die Messungen Kundt's und Hrn. Christiansen's wiederholt und geprüft haben, diesen beiden Substanzen besondere Aufmerksamkeit zugewandt. Insbesondere haben die Hrn. Ketteler¹⁾, Pulfrich²⁾, Sieben³⁾ die alkoholischen Lösungen dieser Farbstoffe vermittlest der Prismenmethode untersucht und die Beobachtungen Kundt's bestätigt gefunden.

Nun bieten diese Untersuchungen zunächst eine Schwierigkeit. Da das Absorptionsvermögen beider Substanzen gerade für die das Hauptinteresse bietende Strahlengattung ausserordentlich gross ist, löscht schon eine Lösung geringer Concentration die Strahlen im Absorptionsstreifen vollständig aus. Um daher den Verlauf der Curve des Brechungsindex auch innerhalb des Absorptionsstreifens beobachten zu können, muss die Intensität des einfallenden Lichtes sehr gross, die Concentration der Lösung sehr gering genommen werden. In der That ist es den genannten Forschern auch nur für sehr schwache Concentrationen gelungen, eine ununterbrochene Curve herzustellen. Durch Beobachtungen an concentrirten Lösungen konnten nur Curvenstrecken ausserhalb des Absorptionsstreifens festgelegt werden.

Mit dieser Schwierigkeit steht aber der principielle Fehler dieser Methode in engem Zusammenhang. Wenn auch der Körper seine Dispersionseigenschaften gewissermaassen in die Lösung hinübernehmen wird, so ist doch klar, dass, wie schon Kundt bemerkt, seine anomale Dispersion mit der normalen des Lösungsmittels sich irgendwie combiniren wird. Was man also beobachtet, ist nur der Brechungsindex einer *Lösung* von bestimmtem Procentgehalt. Nun ist es bisher nicht gelungen, den Einfluss des Lösungsmittels derart zu eliminiren, dass die Curve des Brechungsindex für den festen ungelösten Körper aus Beobachtungen an Lösungen sich bestimmen lässt. Es ist ferner nicht festgestellt, welche Veränderung die anomalen Eigenschaften des Körpers durch einen möglicherweise vor-

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 481. 1881; 15. p. 337. 1882.

2) Pulfrich, Wied. Ann. 15. p. 337. 1882.

3) Sieben, Wied. Ann. 8. p. 137. 1879; 23. p. 312. 1884.

handenen chemischen Process innerhalb der Lösung erleiden. Dabei ist anzunehmen und von Hrn. Sieben¹⁾ experimentell bestätigt worden, dass mit zunehmender Concentration die Anomalie wächst. Nach alledem lässt sich mit dieser Methode die Erscheinung weder in voller Reinheit noch in ganzer Stärke beobachten.

3. Es wird mithin die Substanz nur in festem Zustande ihre anomalen Eigenschaften völlig ungetrübt zeigen, und es ist daher von besonderem Interesse, Messungen am festen Körper anzustellen, und insbesondere zu untersuchen, ob und wie die Curve innerhalb des Absorptionstreifens stetig verläuft, ferner, ob der Brechungsindex in einzelnen Fällen einen Werth kleiner als 1 annimmt, wie das bisher niemals beobachtet worden ist. Dabei schien von Interesse, auch Substanzen, die zwei oder mehrere ausgeprägte Absorptionsbanden besitzen, und die also zwei Curvenmaxima bez. minima ergeben müssen, zu berücksichtigen.

Solche Messungen sind durch Beobachtung der elliptischen Polarisation bei der Reflexion an Farbstoffschichten angestellt worden von den Hrn. E. Wiedemann²⁾, Lundquist³⁾, Merkel.⁴⁾ Es wurde dabei das Brewster'sche Gesetz als richtig angenommen, welches aussagt, dass der Brechungsindex gleich der trigonometrischen Tangente des Haupteinfallswinkels sei. Wie schon Hr. Merkel anführt, wird diese Identität zwar nicht volle Geltung beanspruchen können, doch ist anzunehmen, dass die Hauptincidenz nahezu denselben Gang befolgt wie der Brechungsindex. Des weiteren hat Hr. Wernicke⁵⁾ eine Methode benutzt, die auf der Absorption beruht. Freilich hat Hr. Voigt⁶⁾ gezeigt, dass alle Folgerungen, welche Hr. Wernicke aus seinen Absorptionsbeobachtungen bei normaler und schiefer Incidenz zieht, hinfällig sind, doch werde ich der Vollständigkeit halber auch die Ergebnisse dieser Untersuchung später nebst den anderen anführen.

1) Sieben, Wied. Ann. 23. p. 337. 1884.

2) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 151. p. 1. 1874.

3) Lundquist, Pogg. Ann. 152. p. 565. 1874.

4) Merkel, Wied. Ann. 19. p. 1. 1883.

5) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 87. 1875.

6) Voigt, Wied. Ann. 25. p. 95. 1885.

4. Messungen an einem Prisma von festem Fuchsin hat nur Hr. Wernicke¹⁾ angestellt. Doch konnte diese Messung wegen der starken Absorption nur für Strahlen, die das Fuchsin gut durchlässt, nämlich für die Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *C*, *G* und *H* angestellt werden.

Unzweifelhaft ist nun die Methode, den Brechungsindex aus der prismatischen Ablenkung zu bestimmen, die einfachste und sicherste. Um diese Methode bei stark absorbirenden Substanzen anwenden zu können, ist es nöthig, Prismen dieser Substanzen von so geringer Dicke herzustellen, dass sie alle Strahlen des Spectrums hinreichend durchlassen.

Kundt²⁾ hat in einigen grundlegenden Untersuchungen die Mittel angegeben. Metallprismen von sehr spitzem Winkel herzustellen, die eine Messung der Ablenkung nach einer einwandfreien Methode mit hinreichender Genauigkeit gestatten. Ich verweise bezüglich dieser Methode auf die citirten Abhandlungen. Weiter haben die Hrn. du Bois und Rubens³⁾ und Shea⁴⁾ mit Hülfe dieser Methode experimentell nachgewiesen, dass in den Metallen das Snellius'sche Gesetz keine Geltung besitzt, sondern dass die Grösse des Brechungsindex wesentlich vom Einfallswinkel abhängt, eine Frage, die weiter von Hrn. Lorentz⁵⁾ theoretisch behandelt worden ist.

War aber die Methode auf so undurchsichtige Körper wie die Metalle anwendbar, so musste sie auch Aufschluss geben über die Brechungsverhältnisse des festen Fuchsins und verwandter Stoffe innerhalb des Absorptionsstreifens, da diese Farbstoffe hinsichtlich der Grösse der Absorption den Metallen immerhin nachstehen. Ich stellte mir darum zunächst die Aufgabe, die erwähnten Kundt'schen sehr dünnen Biprismen aus den genannten und ähnlichen Farbstoffen herzustellen.

Es ist mir dies nach einer verhältnissmässig einfachen Methode, die im wesentlichen schon Hr. Quincke⁶⁾ zur Herstellung von keilförmigen Silberschichten benutzt hat, gelungen.

1) Wernicke, Pogg. Ann. 155. p. 93. 1875.

2) Kundt, Wied. Ann. 34. p. 469. 1888; 36. p. 824. 1889.

3) du Bois u. Rubens, Wied. Ann. 25. p. 95. 1885; 47. p. 203. 1892.

4) Shea, Wied. Ann. 47. p. 177. 1892.

5) Lorentz, Wied. Ann. 46. p. 255. 1892.

6) Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 184. 1866.

An diesen Prismen habe ich dann Messungen des Brechungsindex innerhalb des gesammten sichtbaren Spectralgebietes angestellt und so für eine Anzahl stark absorbirender Substanzen die Curve des Brechungsindex bestimmt.

Herstellung der Prismen.

5. Aus Glasröhren von verschiedenem Durchmesser wurden Stücke (vgl. Fig. 1) geschnitten. Diese Stücke wurden, wie dieselbe Figur zeigt, auf Spiegelglasplatten gelegt. Dass die Platten vorher sorgfältig ausgesucht und mittels des Gauss'schen Oculars geprüft wurden, ist selbstverständlich. Nun wurden mit einem feinen Pinsel in den Zwischenraum zwischen Rohrstück und Platte einige Tropfen der alkoholischen Lösung des Farbstoffes gebracht. Die Lösung verbreitet sich sofort längs der Berührungslinie der beiden Glasstücke und bildet an jeder Seite dieser Linie je einen schmalen Flüssigkeits-



Fig. 1.

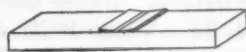


Fig. 2.

streifen, dessen Breite man durch Hinzufügung weiterer Tropfen beliebig reguliren kann. Nachdem der Alkohol verdunstet ist, hat sich der Farbstoff auf der Platte in Form zweier Keile, deren scharfe Kante nach innen liegt, abgesetzt. Fig. 2 zeigt dies in übertriebenem Maassstabe.

Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, dass Ausschnitte aus Röhren von etwa 3—5 cm Durchmesser am zweckmässigsten waren, und dass es vortheilhaft ist, Glasstücke und Flüssigkeit auf 50—60° zu erwärmen, damit der Alkohol schneller verdunste. Ob die Flächen der Keile eben und spiegelnd, nicht von Rillen durchzogen, durchlöchert etc. sind, hängt von so vielen Umständen ab, dass nur wenige allgemeine Regeln sich geben lassen. Das Hauptgewicht ist auf den richtigen Grad der Concentration zu legen, der durch Probiren gefunden werden muss. Je stärker die Concentration, um so grösser wird die Dicke des Prismas und der brechende Winkel. Dafür findet sich aber unter den Prismen, die aus stark concentrirten Lösungen niedergeschlagen sind, nur selten ein brauchbares, da die Flächen meist von zahlreichen parallelen

Rillen durchzogen sind. Schwach concentrirte Lösungen liefern sehr schöne ebene Flächen, aber zu geringen brechenden Winkel. Man muss daher durch Probiren, wie gesagt, einen Mittelweg zu finden suchen.

Von Wichtigkeit ist ferner, wie mir schon Hr. Wernicke rieth, dass der Alkohol möglichst wasserfrei sei. Ich habe nur solchen, der über Kalk destillirt war, und unter Chlorcalciumverschluss aufbewahrt wurde, benutzt. Auch die geeignete Temperatur der Glasstücke muss durch Versuche ausgemittelt werden, da die verschiedenen Farbstoffe mit Bezug darauf verschiedenes Verhalten zeigen.

6. Durchschnittlich erhielt ich unter 30 angefertigten Fuchsinprismen ein brauchbares. Bei anderen Farbstoffen ist der Procentsatz ein etwas anderer, mehr oder weniger vorthellhafter. Magdalaroth lieferte nur unter etwa 80 Prismen ein brauchbares.

Die Untersuchung in Bezug auf die Brauchbarkeit geschah wiederum vermittelt des Gauss'schen Oculars. Die Flächen mussten, wie bei den Kundt'schen Metallprismen, dem Kriterium genügen, dass sie ein feines Fadenkreuz noch gut spiegelten.

Es mag erwähnt werden, dass ich Glasplatten und Rohrstück auch in umgekehrter Stellung, wie Fig. 3 zeigt, aufgebaut habe. Der Erfolg war derselbe.

Dagegen gelang es mir nicht, Prismen zu erhalten, wenn ich nach Kundt's

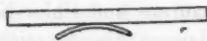


Fig. 3.

Vorgang, der auf diese Weise seine Metallprismen electrolytisch niederschlug, einen Blechstreifen senkrecht über der Platte befestigte und in den Zwischenraum eine capillare Schicht der Lösung brachte.

Die Haltbarkeit der Prismen, die stets in Exsiccatoren aufbewahrt wurden, war völlig zufriedenstellend. Grosse Vorsicht muss beim Malachitgrün angewandt werden, das schnell Wasser anzieht, und darum sofort nach Fertigstellung untersucht werden muss. Die Prismenwinkel scheinen sich mit der Zeit nicht zu ändern. Wenigstens blieb bei mehreren Prismen, die nach etwa 5 Monaten von neuem untersucht wurden, der Winkel innerhalb der Fehlergrenzen unverändert.

Die Ablendung der Prismen geschah nach den von Kundt gegebenen Vorschriften. An jeder Seite des Biprismas war ein Fensterchen zum Zwecke der genauen Collimirung freigelassen. Als Blendmittel benutzte ich aber nicht schwarzen Lack, sondern aufgeklebte mattschwarze Papierschablonen.

Versuchsanordnung.

7. Es wurde das grosse Pistor-Martin'sche Spectrometer benutzt, mit dem die Hrn. Kundt, Rubens, du Bois und Shea die analogen Messungen an Metallprismen ausgeführt haben. Die Versuchsanordnung war genau dieselbe, die Kundt benutzt und beschrieben hat. Zur Messung des Prismenwinkels wurde das reflectirte Bild des Fadenkreuzes, zur Messung der Ablenkungen das Spaltbild zwischen die Parallelfäden des Oculars eingestellt. Die Einstellung geschah durch Drehen der Alhidadenschraube des Spectrometerfernrohrs. Ein Trommeltheil der Alhidadenschraube entsprach einer Drehung der Fernrohraxe um 4,2 sec.

Im ersten Stadium der Arbeit, beim Studium des Fuchsins, habe ich als spectral genau definirtes Licht nur die Natriumflamme verwendet. Nach Anweisung des Hrn. Rubens erhielt ich eine sehr intensiv leuchtende, langgestreckte Lichtquelle, indem ich über einen schiefgestellten, mit kohlsaurem, phosphorsaurem und Chlor-Natrium gefüllten Platinnapf die Knallgasflamme hineinstreichen liess. Die Salze werden dabei durch die Hitze der Flamme in Dampfform verwandelt und so in die Flamme eingeführt. Die Lichtquelle für einzelne Versuche mit rothem und blauem Licht war ein Zirkonbrenner mit vorgestelltem rothen Glase bez. einer Kupferoxydammoniaklösung. Da das Fuchsin rothe und blaue Strahlen gut durchlässt, war diese Lichtquelle genügend. Auch die Intensität der beschriebenen Natriumflamme war für die dünneren Prismen ausreichend, da das Natriumlicht nahe an der Grenze des Absorptionsstreifens liegt.

Für den weitaus grösseren Theil der Untersuchungen aber habe ich spectral genau definirtes Licht benutzt. Da die Zirkonlampe für die dickeren Prismen nicht ausreichte, verschaffte ich mir eine Siemens'sche Contactlampe mit fixem Brennpunkt, die für gewöhnlich mit einem Strom von 17 Amp.

gespeist wurde. Dieselbe war horizontal gelegt, um den Querschnitt der weissglühenden Kohle dem verticalen Spalte parallel zu stellen und so die Lichtintensität nach Möglichkeit auszunutzen. Die Kohlen waren ausserdem schief gegeneinander verschoben, sodass die positive Kohle oval abbrannte. Das Bild der positiven Kohle ward durch eine Linse derart auf den Spalt des Lichtzerlegungsapparates geworfen, dass die Längsaxe des Ovals mit dem Spalt zusammenfiel. Die Lampe hat ganz vorzüglich functionirt. Die Lichtintensität reichte für die Mehrzahl meiner Prismen vollkommen aus.

Zur Zerlegung des Lichtes verwandte ich zuerst einen Spectralapparat mit gerader Durchsicht, den Hr. du Bois mir freundlichst zur Verfügung stellte. Ein schmaler, verschiebbarer Spalt an dem einen Ende des Prismensystems liess nur Licht von beliebig gewünschter Wellenlänge austreten. Das Bild dieses Spaltes wurde durch eine Linse auf den Spalt des Collimatorrohres geworfen.

Später habe ich durch ein Prisma, das auf dem Tische eines zweiten Spectrometers stand, auf die Verschlussplatte des Collimatorrohres ein Bild des gesammten Spectrums entworfen. Durch Verstellung des Fernrohrs des zweiten Spectrometers, dessen Ocular entfernt worden war, konnte jede beliebige Farbe mit dem Spalt des Collimators zur Deckung gebracht werden. Es versteht sich von selbst, dass beide Apparate durch Auswerthung der Scala auf eine Anzahl Spectralfarben genau geaicht wurden.

Für jede Lichtgattung wurde vor jeder Messungsreihe durch Beobachtung an den seitlichen unbelegten Fenstern nach Kundt's Vorschrift sorgfältig collimirt. Die Prismenwinkel sowie die Ablenkungen wurden als Mittel aus 40 Einstellungen erhalten.

Method.

8. Die Methode ist von den oben genannten Herren so gründlich geprüft worden, dass ich auf die citirten Abhandlungen verweisen kann. Die Collimirungsmethode war um so mehr genügend, als die Winkel der untersuchten Prismen 40—130 Secunden betrug, während die Winkel der Kundt'schen Metallprismen zwischen 15—25 Secunden variiren.

Ebensowenig wie bei diesen kann das Resultat infolge innerer Reflexion mit Fehlern behaftet sein. Denn die Prismen waren stets so dick, dass ein Lichtstrahl im Absorptionsstreifen nach zweimaliger Reflexion im Innern des Prismas, also nach dreimaligem Durchmessen der Prismenschicht völlig absorbiert sein musste. Die Strahlen, die der untersuchte Farbstoff verhältnissmässig gut durchliess, wurden vor dem Eintritt ins Prisma soweit geschwächt, dass auch bei diesen keine Störung eintreten konnte.

Die Genauigkeit ist ungefähr dieselbe wie bei den Metallprismen. Das Nähere ist aus dem mitgetheilten detaillirten Beobachtungsmaterial zu ersehen.

Es mag hier erwähnt werden, dass das Bild des Spaltes für Licht innerhalb des Absorptionsstreifens ein wenig verwaschen wurde. Dasselbe haben die Hrn. Kundt, Sieben und Ketteler für Fraunhofer'sche Linien innerhalb des Streifens beobachtet. Hr. Ketteler¹⁾ erklärt diese Erscheinung durch die ausserordentliche Steilheit der Dispersionscurve. Auf die Güte der Messungen im Vergleich zu den mit anderen Lichtgattungen angestellten hatte dies Verwaschenwerden des Spaltbildes keinen oder nur verschwindend kleinen Einfluss.

Resultate.

9. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Messungen. α bedeutet den brechenden Winkel der Prismen, der in Bogensekunden ausgedrückt ist. Ich benutzte Licht von folgenden Wellenlängen:

Lithium α	671.10 ⁻⁶ mm
Natrium (D)	589.10 ⁻⁶ „
Thallium (Grün)	535.10 ⁻⁶ „
Wasserstoff β (F)	486.10 ⁻⁶ „
Strontium (Blau)	461.10 ⁻⁶ „
Wasserstoff γ (G)	434.10 ⁻⁶ „
Wasserstoff δ (H)	410.10 ⁻⁶ „

Die Kaliumlinie liess sich nicht genügend lichtstark erzeugen. Statt dessen habe ich meistens das äusserste Roth benutzt, das noch zu Messungen brauchbar war. Eine graphische

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 496. 1881.

Darstellung der Dispersionscurve des zerstreuenen Prismas ergab für dies Roth die Wellenlänge 703.10^{-6} mm. Ebenso wurden andere in den Tabellen angegebene Wellenlängen bestimmt.

Beim Fuchsin gebe ich zum Vergleich die Resultate der Messungen der Hrn. E. Wiedemann, Lundquist, Wernicke und Merkel. Ebenso habe ich aus den Werthen, welche die Hrn. Glan¹⁾ und Schenck²⁾ für den Haupteinfallswinkel bei der elliptischen Polarisation gefunden haben, den Brechungsexponenten berechnet, und zwar als trigonometrische Tangente des Haupteinfallswinkels, also unter der Voraussetzung, dass das Brewster'sche Gesetz gültig sei. Auch einzelne Zahlen für alkoholische Lösungen sind angegeben, wenngleich dieselben zum Vergleich nicht herangezogen werden dürfen.

Fuchsin.

10. Das benutzte Fuchsin (die chemische Zusammensetzung der von mir untersuchten Farbstoffe werde ich später mittheilen) zeigte, wie schon Hr. Wernicke³⁾ gefunden hat, auch in sehr dünnen Schichten nur einen Absorptionsstreifen. Kundt hatte zwei Streifen bemerkt; der Unterschied rührt wohl daher, dass das von Kundt benutzte Fuchsin eine andere chemische Zusammensetzung hatte.

Die Absorption beginnt etwa bei der Wellenlänge 623.10^{-6} mm mit sehr scharfer Begrenzung und endet ungefähr in der Mitte zwischen der blauen Strontium- und der G-Linie. Die Begrenzung ist hier am blauen Ende verwaschen, sodass eine genaue Einstellung nicht möglich ist.

Tab. 1 zeigt die von Hrn Sieben für eine mit IX bezeichnete Lösung erhaltenen Brechungsindices. Die Lösung liess Thallium- und F-Licht nicht durch. Δ bezeichnet die Differenz der Brechungsindices der Lösung gegen die des Lösungsmittels.

Die Tabellen 2, 3, 4 und 5 geben die früher gefundenen Werthe für festes Fuchsin wieder. Die Namen der Beobachter finden sich in der ersten Verticalreihe.

1) Glan, Wied. Ann. 7. p. 321. 1879.

2) Schenck, Wied. Ann. 15. p. 177. 1882.

3) Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 212. 1876.

Tabelle 1.

Sieben. Alkoholische Fuchsinlösung. Wied. Ann. 8. p. 145. Nr. IX.

$\lambda =$ mm	K_{α} $760 \cdot 10^{-6}$	K_{γ} $694 \cdot 10^{-6}$	L_{α} $670 \cdot 10^{-6}$	C $656 \cdot 10^{-6}$	D $589 \cdot 10^{-6}$
$n =$	1,36001	1,36130	1,36185	1,36218	1,36469
$\Delta =$	53	54	63	66	137

$\lambda =$ mm	Sr_{β} $460 \cdot 10^{-6}$	G $434 \cdot 10^{-6}$	Rb $420 \cdot 10^{-6}$	K_{β} $404 \cdot 10^{-6}$
$n =$	1,36888	1,37077	1,37219	1,37388
$\Delta =$	- 24	- 26	- 37	+ 14

Tabelle 2.

Brechungsindices berechnet als trig. Tangenten der Haupteinfallswinkel.

Frauenhofer'sche Linie	B	$B \frac{1}{2} C$	C	D	E	$E \frac{1}{2} b$	F	$F \frac{1}{2} G$	G	J
E. Wiedemann			2,216	2,152		1,687	1,310	1,252	1,310	
Lundquist	1,87		1,92	2,14	1,69		1,34			1,31
Merkel		2,337		2,385		2,035	1,611	1,010		
Schenk			2,358	2,343	1,942		1,520	1,004	1,348	

Tabelle 3.

Brechungsindices berechnet als trig. Tangenten der Haupteinfallswinkel.

$\lambda =$ mm	ca. C $657 \cdot 10^{-6}$	$626 \cdot 10^{-6}$	D $589 \cdot 10^{-6}$	ca. E $530 \cdot 10^{-6}$	E $526 \cdot 10^{-6}$
Glan	2,543	3,012	2,587	2,326	2,295

$\lambda =$ mm	b_2 $517 \cdot 10^{-6}$	ca. $F \frac{1}{2} G$ $470 \cdot 10^{-6}$	$465 \cdot 10^{-6}$
Glan	2,189	1,775	1,601

Tabelle 4.

Brechungsindices berechnet aus der Absorption.

$\lambda =$ mm	ca. D $581 \cdot 10^{-6}$	$571 \cdot 10^{-6}$	ca. E $532 \cdot 10^{-6}$	ca. F $483 \cdot 10^{-6}$
Wernicke	2,326	2,372	1,875	1,530

$\lambda =$ mm	$466 \cdot 10^{-6}$	$448 \cdot 10^{-6}$	ca. G $438 \cdot 10^{-6}$
Wernicke	1,288	1,224	1,295

Tabelle 5.

Wernicke. Brechungsindices eines Prismas von festem Fuchsin.

Frauenhofer'sche Linie	A	B	C	G	H
$n =$	1,73	1,81	1,90	1,31	1,54

Hr. Voigt¹⁾ hat auf die Beobachtungen der Hrn. E. Wiedemann und Merkel seine Theorie absorbirender isotroper Medien angewandt und andere Werthe des Brechungsindex erhalten, die in der Tab. 6 wiedergegeben sind.

Tabelle 6.

Brechungsindices, berechnet von Hrn. Voigt aus den Messungen der Hrn. E. Wiedemann und Merkel.

Frauenhofer'sche Linie	C	$C \frac{1}{2} D$	D	$E \frac{1}{2} b$	F	$F \frac{1}{2} G$
E. Wiedemann	2,216		2,00	1,37	1,11	1,19
Merkel		2,20	2,18	1,55	0,94	0,74

Zu diesen Tabellen ist folgendes zu bemerken.

Hr. E. Wiedemann (Tab. 2) findet die Werthe des Haupteinfallswinkels, also nach dem Brewster'schen Gesetz auch des Brechungsindex für F und G einander gleich. Die Indices nehmen von C nach D ab.

Hrn. Lundquist's Werthe beziehen sich ursprünglich auf die Brechung aus Kronglas in Fuchsin. Ich habe sie, unter Zugrundelegung eines Werthes des Brechungsindex von Luft in Kronglas gleich 1,52, wobei die Dispersion des Kronglases, die nur in der zweiten Decimale sich äussert, vernachlässigt wurde, umgerechnet. Hr. Lundquist constatirt ausdrücklich, dass das Maximum des Haupteinfallswinkels bei der Linie D liege.

Das Prisma von festem Fuchsin, das Hr. Wernicke benutzte, enthielt, wie dieser mir mitzuthellen die Güte hatte, noch Spuren von Alkohol, daher die in Tab. 5 gegebenen grossen Brechungsindices etwas zu klein, die kleinen etwas zu gross gegenüber denen des reinen festen Fuchsin sein müssen.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, dass die Werthe ganz erheblich differiren.

1) Voigt, Wied. Ann. 23. p. 564. 1884.

11. Tab. 7 zeigt die von mir erhaltenen Werthe für Natriumlicht und einzelne Beobachtungen für roth und blau.

Tabelle 7.

Prisma	α	Roth	Na	Blau
5	141''		2,69	
5	141	2,38	2,66	1,09
3	105		2,56	
3	105		2,63	1,17
9	128		2,57	
4	105,5		2,69	

Mittel 2,63

Tab. 8 gibt die Resultate der Messungen mit spectral genau definirtem Licht. Dabei ist für Prisma 17 das Mittel aus vier, für Prisma 16 das Mittel aus drei Beobachtungsreihen genommen. Das Spaltbild war für Prisma 14 innerhalb des Absorptionsstreifens stärker verwaschen, als für die übrigen Prismen, und daher eine genaue Messung für Natrium- und Thalliumlicht nicht möglich.

Tabelle 8.

Prisma	α	703.10 ⁻⁶ mm	Li	D	Tl	F	Sr	G	h	405.10 ⁻⁶ mm
17	75,7''		2,38	2,63	1,94	1,04	0,81	1,04	1,22	1,40
16	64,8		2,34	2,58	1,88	1,00	0,81	1,05	1,16	1,35
14	40,5		2,34	×	×	1,00	0,85	0,97	1,12	
18	43,7	2,30		2,70	2,02	1,16	0,85	1,11		
Mittel =		2,30	2,34	2,64	1,95	1,05	0,83	1,04	1,17	1,38

Eine graphische Darstellung der Versuchsreihe, deren Ergebnisse von denen der

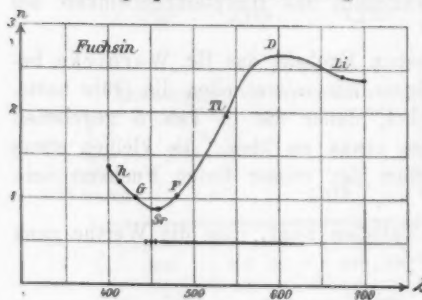


Fig. 4.

früheren Beobachter erheblich abweichen, gibt Fig. 4. Als Abscissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die Werthe der Brechungsindices aufgetragen. Die Breite des Absorptionsstreifens ist durch den dicken Strich parallel

der Abscissenaxe angegeben. Das stark verwaschene Ende desselben ist durch die Punkte markirt.

Das interessanteste Resultat der Messung ist wohl die Thatsache, dass der Brechungsindex nahe dem Ende des Absorptionsstreifens kleiner als 1 ist, dass also die Lichtgeschwindigkeit für diese Strahlen grösser ist als im unbelasteten Aether. Es findet sich demnach die Helmholtz'sche Voraussage völlig bestätigt.

Die Curve steigt schnell vom Roth bis zur Linie *D* und erreicht hier ein Maximum. Dies wurde durch Messungen in der Nachbarschaft unzweideutig festgestellt. Hinter *D* fällt die Curve, erreicht den Werth 1 ungefähr bei der Linie *F*, und den niedrigsten Werth unter 1 etwa bei *Sr*, also am Ende des Absorptionsstreifens. Sie steigt nun wieder an und erhält dabei den Werth 1 wieder für *G*.

Innerhalb des Absorptionsgebietes geht also der Brechungsindex vom Roth zum Violett stetig und schnell absteigend von grösseren zu kleineren Werthen über.

Da die Absorption schon in der Mitte zwischen *Li* und *Na* beginnt, ist auffällig, dass der Index im Beginn des Streifens zunächst noch ein wenig, nämlich bis *D* wächst und dann erst sich vermindert.

Der Werth für *Sr* stimmt ungefähr mit dem von Hrn. Voigt aus Hrn. Merkel's Beobachtungen berechneten Werthe für $F \frac{1}{2} G$ überein.

12. Es mag hier erwähnt werden, dass die Theorie eine Abhängigkeit des Brechungsindex vom Einfallswinkel ergibt, eine Forderung, die durch die Messungen der Hrn. du Bois, Rubens und Shea für Metalle bestätigt worden ist. Wäre dies nicht der Fall, so müsste für einen Brechungsindex, der kleiner als 1 ist, bei einem bestimmten Winkel Totalreflexion eintreten.

Für Fuchsin müsste also das blaue Strontiumlicht schon bei einem Einfallswinkel von etwa 56° Totalreflexion erleiden. Um dies zu prüfen, überzog ich eine planparallele Glasplatte mit einer cohärenten Fuchsin-schicht. Solche Schichten lassen sich sehr schön erzeugen, wenn man die erwärmte Fuchsinlösung in eine flache Schale giesst und die möglichst stark erhitzte Glasplatte mit der Oberfläche der Flüssigkeit in Berührung bringt und schnell, aber vorsichtig abhebt. Der

Alkohol verdunstet augenblicklich und auf der Platte bleibt eine vortrefflich spiegelnde Fuchsinschicht.

Die Platte wurde dann auf dem Spectrometertischchen vertical befestigt und derart abgeblendet, dass alles Licht aus dem Collimatorrohr zunächst die Glasplatte, dann die Fuchsinschicht durchsetzen musste. Bei einer Neigung von 87° war das Fuchsin für das blaue Strontiumlicht noch durchsichtig. Das Snellius'sche Gesetz ist also innerhalb des Absorptionsstreifens nicht gültig.

13. Hierher gehören auch die folgenden Versuche.

Die Oberflächenfarbe des Fuchsins gegen Luft ist ein metallisch glänzendes Goldgelb, mit einem Stich ins Grünliche. Dies gilt aber nur für verhältnissmässig dünne Schichten, die man auf Glas ausgebreitet hat. Ist die Schicht dick, so verstärkt sich der grüne Farbenton bedeutend. Offenbar hat dies



Fig. 5.



Fig. 6.

darin seinen Grund, dass bei dünneren Schichten zu der eigentlichen Oberflächenfarbe sich solche Strahlengattungen gesellen, die an der Grenzfläche Fuchsin—Glas reflectirt wurden und durch die dünne Schicht nach zweimaligem Durchmessen derselben nicht ausgelöscht sind. Dies sind hauptsächlich rothe und orangefarbene Strahlen, und dadurch erklärt sich vielleicht der vorwiegend goldgelbe Farbenton. Die Annahme wird noch durch die Bemerkung gestützt, dass die grüne Färbung zunimmt, wenn man den Einfallswinkel des von der Oberfläche dünner Schichten reflectirten Lichtes, und damit den Weg, den die Strahlen innerhalb der Schicht zurücklegen müssen, vergrößert.

Die Oberflächenfarbe gegen Glas ist gänzlich anders beschaffen. Man erblickt ein intensives grün, wenn man die Rückseite der Fuchsinschicht, also die am Glase anliegende Fläche, durch die Glasplatte hindurch betrachtet. In dieser Lage kann der Einfallswinkel der Strahlen auf die Rückseite der Schicht nie grösser werden als der Grenzwinkel des Glases (vgl. Fig. 5). Betrachtet man aber die Rückseite der

Schicht durch die Schmalseite der Platte, so sieht man das Fuchsin intensiv hellblau gefärbt. Offenbar werden die Strahlen, die durch die andere Schmalseite unter sehr grossem Einfallswinkel die Fuchsinsschicht treffen (vgl. Fig. 6), total reflectirt. Dies sind die Strahlen, für die das Fuchsin einen kleineren Brechungsindex hat als das Glas. Da ihre Intensität bedeutender ist, als die der ursprünglichen grünen Oberflächenfarbe, die immer nur einen Bruchtheil der Intensität des einfallenden Lichtes besitzt, so überdecken sie dieselbe. Sie gehören ferner dem blauen Theil des Spectrums an, da für diesen der Brechungsindex, auch wenn er mit wachsendem Einfallswinkel sich ändert, doch wahrscheinlich kleiner bleibt als der Index des Glases.

Sehr schön lassen sich alle diese Erscheinungen an einem gleichseitigen Prisma betrachten, dessen eine Seite man mit einer Fuchsinsschicht bedeckt hat. Diese Schicht muss so dick sein, dass die an der Grenzfläche Fuchsin—Luft reflectirten Strahlen nach zweimaligem Durchmessen der Schicht absorbirt sind, da sonst die Beobachtung gestört wird. Betrachtet man dann die Schicht durch eine der beiden freien Seitenflächen des Prismas, so sieht man wie mit wachsendem Einfallswinkel die grüne Oberflächenfarbe allmählich in das hellblau der totalreflectirten Strahlen übergeht.

14. Schon Hr. Glan hat gefunden, dass die Oberflächenfarbe mit der Zeit von goldgelb, zu rothgelb sich ändert. Dies scheint hauptsächlich eine chemische Veränderung durch Einwirkung des Lichtes zu sein. Eine Schicht, die ich zu anderen Zwecken mit einer mattschwarzen Papierschablone, in der eine Oeffnung sich befand, überdeckt und frei hatte liegen lassen, zeigte nach Verlauf einiger Monate an der unbedeckten Stelle den rothgelben Farbenton, während die von der Schablone bedeckten Theile ihre Färbung kaum geändert hatten.

Cyanin.

15. Das Cyanin zeigt einen Absorptionsstreifen, der etwa bei der Wellenlänge 650.10^{-6} mm scharf beginnt und ungefähr bei $\lambda = 500.10^{-6}$ mm mit minder scharfer Begrenzung endigt. Bei dünneren Schichten unterscheidet man in der ersten Hälfte des Streifens zwei Maxima der Absorption, die bei grösserer Schichtendicke nicht mehr voneinander zu trennen sind.

Tab. 9 zeigt die Brechungsindices einer von Hrn. Ketteler gemessenen ziemlich concentrirten Lösung, die er Normal-lösung nennt. Sie liess die Strahlen zwischen der C- und F-Linie nicht durch. Der Werth $D \frac{1}{2} E$ ist von Hrn. Ketteler als Minimum der Curve berechnet und darum in Klammern gegeben.

Tabelle 9.

Ketteler. Alkoholische Cyaninlösung. Wied. Ann. 12. p. 507.

Linie	ca. B	ca. C	ca. $D \frac{1}{2} E$	ca. F	ca. G
n	1,37459	1,38122	(1,34801)	1,36449	1,37267

Tab. 10 enthält die von mir gefundenen Werthe.

Tabelle 10.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6} \text{ mm}$	Li_a	D	Tl	F	Sr	G
1	112,8''	1,93	2,00	1,69	1,13	1,40	1,49	1,55
2	66,2	1,90	2,02	1,68	1,26	1,45		1,59
3	126,4	2,11	2,23	1,73	1,22	1,49		1,69
Mittel =		1,98	2,08	1,70	1,20	1,45	1,49	1,61

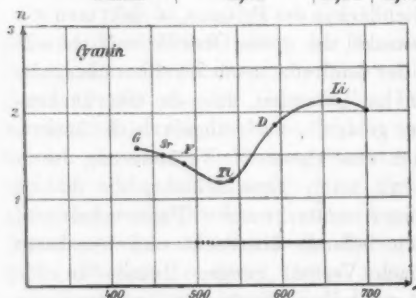


Fig. 7.

Die graphische Darstellung der Versuchsreihe und des Absorptionsstreifens vgl. Fig. 7. Die Curve steigt bis zum Beginn der Absorption und erreicht ihr Maximum bei oder kurz hinter Li. Das Minimum des absteigenden Astes liegt ziemlich genau bei Tl. Der absteigende Ast entspricht dem Absorptionsstreifen.

Hofmann's Violett.

16. Der Absorptionsstreifen beginnt etwa bei

$$\lambda = 660.10^{-6} \text{ mm},$$

also nahezu bei der Linie C sehr scharf, und endet kurz hinter F mit verwaschener Begrenzung.

Tab. 11 gibt die Werthe des Brechungsindex.

Tabelle 11.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6}\text{mm}$	Li_a	D	TI	F	G
1	62,6''	2,60	2,51	2,22	1,33	0,83	1,35
2	89,9	2,53	2,55	2,18	1,20	0,88	1,28
Mittel =		2,57	2,53	2,20	1,27	0,86	1,32

Wir haben also hier einen zweiten Fall, dass der Index kleiner als 1 wird. Der absteigende Ast entspricht wiederum dem Absorptionsstreifen. Graphische Darstellung vgl. Fig. 8.

Magdalaroth.

17. Der Absorptionsstreifen beginnt scharf etwa bei

$$\lambda = 597.10^{-6}\text{ mm}$$

und endet mit verwaschener Begrenzung kurz vor F . Ferner ist das äusserste Violett etwa von λ ab absorbirt. Die Grenze ist hier vollständig verwaschen.

Es war sehr schwierig, ein einigermaassen gutes Prisma zu erhalten, da der Niederschlag meist nicht ganz cohärent war. Da das Prisma 1 im Verhältniss zu 2 schlecht war, habe ich bei Berechnung des Mittels das Prisma 2 mit dem dreifachen Gewicht in Anrechnung gebracht. Vgl. Tab. 12 und Fig. 9.

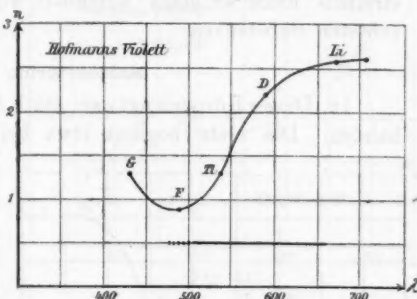


Fig. 8.

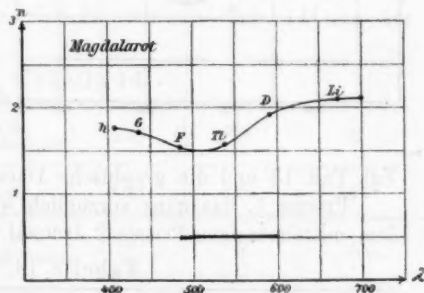


Fig. 9.

Tabelle 12.

Prisma	α	$\lambda = 703.10^{-6}\text{mm}$	Li_a	D	TI	F	G	h
1	70,4''	2,06	2,01	1,87	1,45	1,49	1,74	1,74
2	72,9	2,06	2,06	1,91	1,60	1,55	1,71	1,76
Mittel =		2,06	2,06	1,90	1,56	1,54	1,72	1,76

Nothwendigerweise muss die Curve im äussersten Violett zum zweitenmale absteigen. Dies liess sich leider nicht beobachten, da die Messungen nur wenig hinter h ausgedehnt werden konnten. Doch zeigt sich, wie ersichtlich, die Curve im äussersten Violett nahezu parallel der Abscissenaxe. Das Absteigen findet also höchstwahrscheinlich im Ultraviolett statt.

Gemäss dem geringeren Absorptionsvermögen des Magdalaroths verläuft die Curve innerhalb des ersten Absorptionsstreifens nicht so stark abfallend wie bei den früher beobachteten Substanzen.

Malachitgrün.

18. Dieser Körper zeigt zwei stark ausgeprägte Absorptionsbanden. Die erste beginnt etwa bei $\lambda = 710 \cdot 10^{-6}$ mm mit

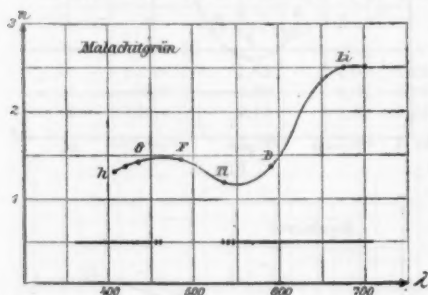


Fig. 10.

scharfer Begrenzung und endet unscharf bei λ . Die zweite beginnt verwaschen kurz hinter Sr und vernichtet das gesammte Ende des Spectrums.

Die Curve des Brechungsindex muss also zwei absteigende Aeste haben, wie das in der That der Fall ist.

Vgl. Tab. 13 und die graphische Darstellung Fig. 10.

Prisma 1, das ganz vorzüglich war, habe ich gegenüber dem mittelmässigen Prisma 2 dreimal in Anrechnung gebracht.

Tabelle 18.

Prisma	α	$\lambda = 703 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$	Li_a	D	Tl	F	G	$\lambda = 416 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$	h
1	102,9''	2,52	2,50	1,32	1,18	1,45	1,38	1,37	1,28
2	123,9	2,41		1,35	1,09	1,46	1,40		
Mittel		2,49	2,50	1,33	1,16	1,45	1,38	1,37	1,28

Mischung von Fuchsin und Malachitgrün.

19. Um einen Farbstoff mit möglichst breiten Absorptionsbanden zu erhalten, wählte ich diese Mischung so, dass die

Lösung mit dunkelblauer Farbe fast undurchsichtig wurde. Die Mischung im festen Zustande zeigte zwei breite Absorptionsstreifen. Der erste begann etwa bei $\lambda = 710 \cdot 10^{-6}$ mm, sodass dasselbe äusserste Roth, wie beim unvermischten Malachitgrün, durchgelassen würde, mit scharfer Begrenzung und endete unscharf kurz vor *F*. Der zweite begann unscharf kurz vor *Sr* und erstreckte sich über den Rest des Spectrums. Bei dünneren Schichten war die Erscheinung eine andere. Es zeigte sich eine schmale Bande genau bei der Linie *C*, dann folgte ein sehr verwaschener Streifen von *Na* bis *Tl*, und darauf ein zweiter, der kurz vor *G* begann und den Rest des Spectrums absorbirte.

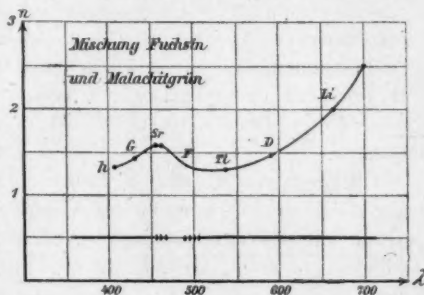


Fig. 11.

Die Curve des Brechungsindex entsprach vollständig dem Verhalten der dickeren Schicht, wie die Tab. 14 und die Fig. 11 zeigt.

Tabelle 14.

Prisma	α	$\lambda = 703 \cdot 10^{-6}$ mm	<i>Li</i> _a	<i>D</i>	<i>Tl</i>
1	58,38''	2,46	2,00	1,50	1,27

Prisma	<i>F</i>	$\lambda = 465 \cdot 10^{-6}$ mm	<i>Sr</i>	<i>G</i>	<i>h</i>
1	1,36	1,61	1,57	1,37	1,31

20. Im vorstehenden habe ich für die fünf von mir untersuchten anomal dispergirenden festen Farbstoffe folgende Thatsachen experimentell erwiesen:

1. Innerhalb eines Absorptionsstreifens geht die Curve des Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge von grösseren zu kleineren Werthen stetig über.

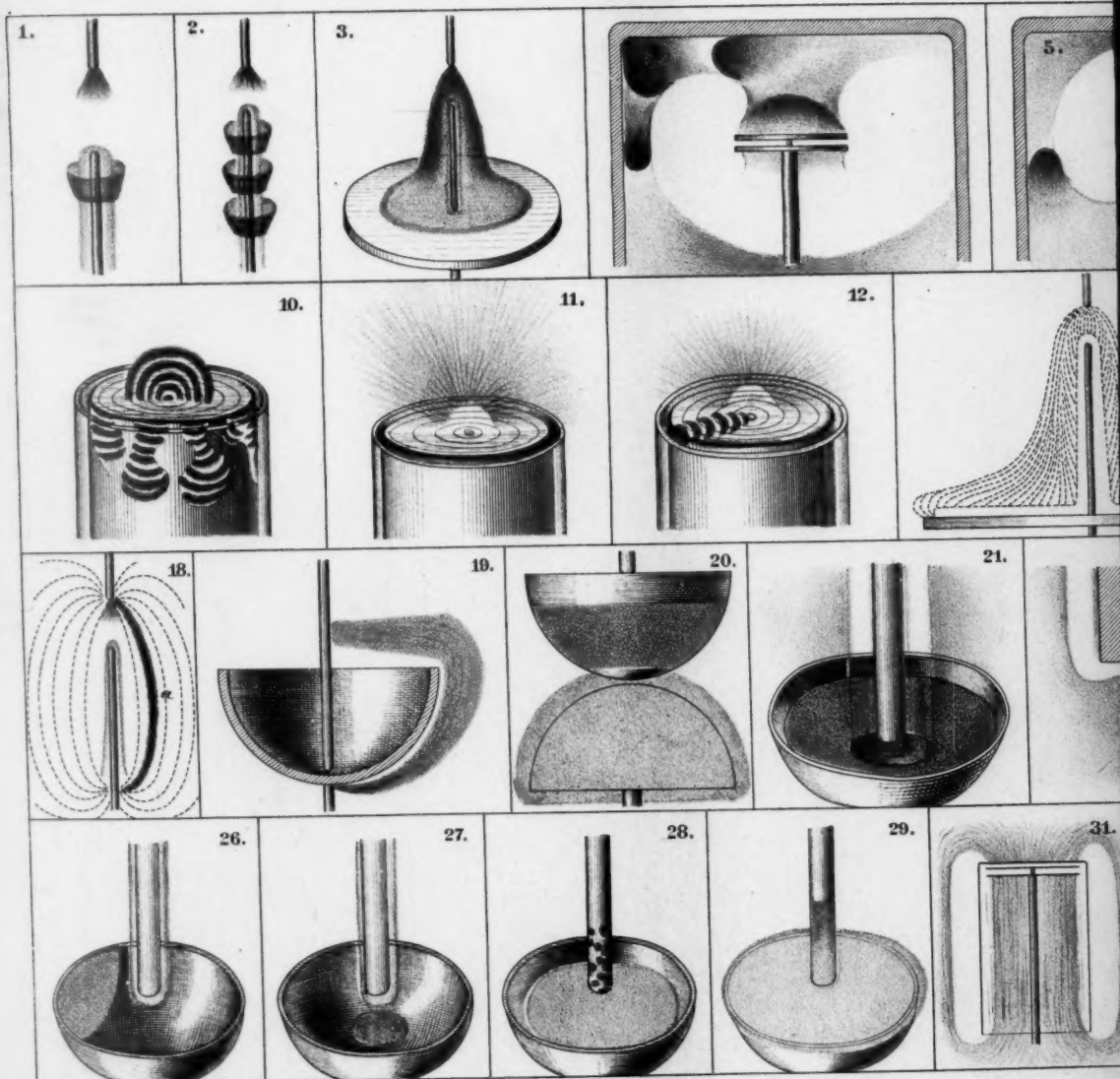
2. Zwei der untersuchten Farbstoffe zeigen nahe am Ende des Absorptionsstreifens Werthe des Brechungsindex, die kleiner als 1 sind. Bei allen ist der Variationsbereich des Index ein weit ausgedehnterer, als wir es bei gewöhnlichen durchsichtigen Substanzen zu beobachten gewohnt sind.

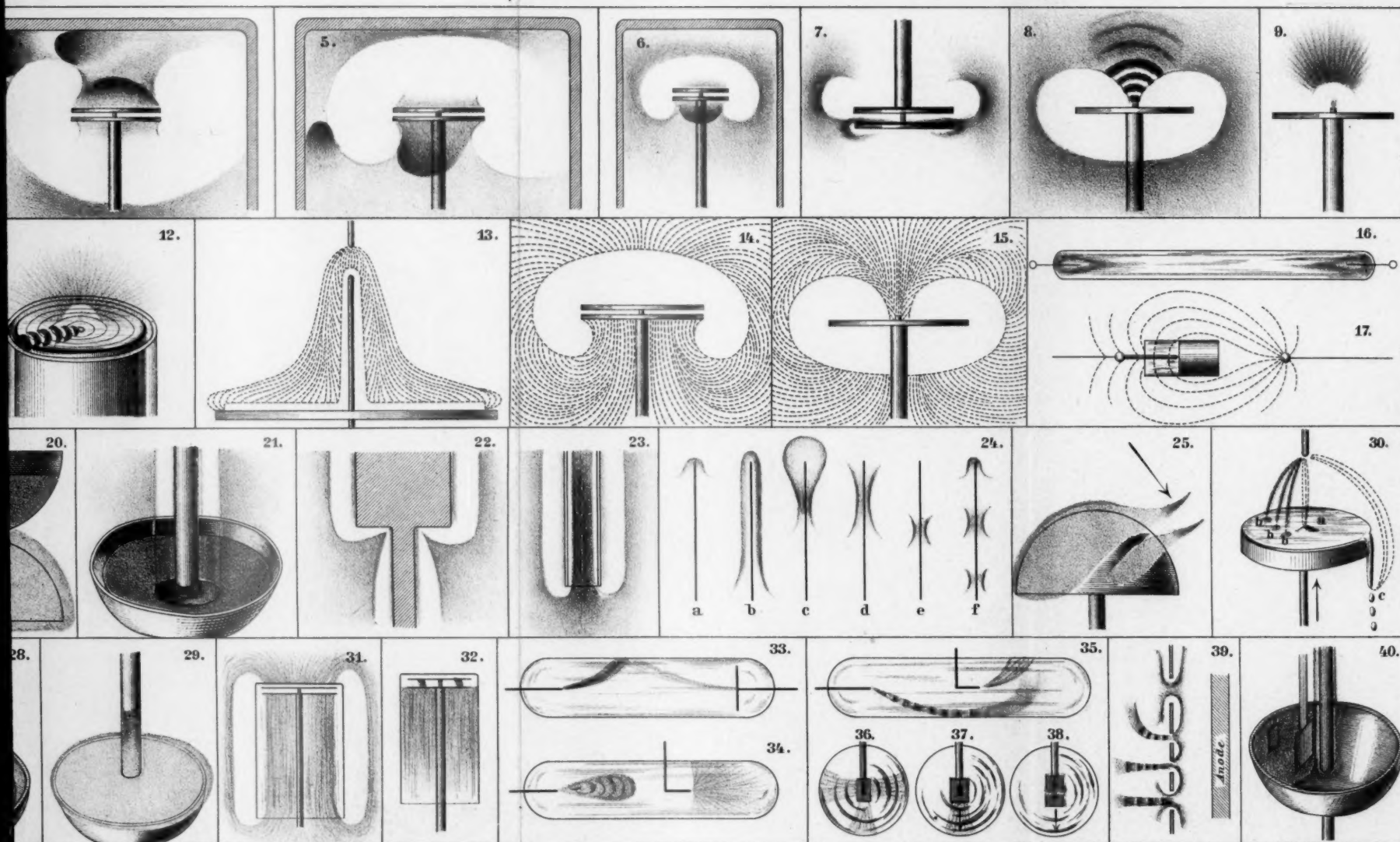
3. Das Snellius'sche Gesetz verliert innerhalb des Absorptionsstreifens seine Gültigkeit.

Es erübrigt nun noch, die quantitativen Beziehungen, die zwischen Absorption und anomaler Dispersion bestehen, zu bestimmen und die gewonnenen Resultate zur Prüfung der Helmholtz'schen Theorie zu verwerthen. Ich beabsichtige diese Frage zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung zu machen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Kundt, der mir die erste Anregung zu der Arbeit auf diesem Gebiete gab, werde ich stets ein dankbares Andenken bewahren. Ich verfehle ferner nicht, Hrn. Prof. Warburg, der die Hilfsmittel des physikalischen Instituts mir gütigst zur Verfügung stellte, sowie den Hrn. Privatdocenten Dr. Rubens und Dr. du Bois für die mir freundlichst gewährte Hülfe und Anregung, endlich Hrn. Dr. Wernicke für seine werthvollen Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut der Univ., Juli 1895.





O. Lehmann.

Lith. Anst. v. C. Hirst, Leipzig.